P. Zeeman.

Pieter Zeeman

1865 — 25 Mei — 1935

VERHANDELINGEN

OP 25 MEI 1935 AANGEBODEN AAN

PROF. DR. P. ZEEMAN

'S-GRAVENHAGE

1935

AAN PROF. DR. PIETER ZEEMAN IS OP 25 MEI 1935 DEZE BUNDEL VERHANDELINGEN DOOR BEWONDERAARS VAN ZIJN WERK IN VRIENDSCHAP AANGEBODEN.

INHOUD

TOESPRAAK TOT PROFESSOR DOCTOR PIETER ZEEMAN OP DEN 25STEN MEI 1935

door J. D. VAN DER WAALS JR.

Gij bereikt heden den zeventigjarigen leeftijd, den fatalen leeftijd, waarop de onverbiddelijke wet u noodzaakt uw ambt neer te leggen. Het is begrijpelijk, dat de bewonderaars van uw zoo belangrijke natuurkundige onderzoekingen zich geroepen gevoelen bij gelegenheid van dit afscheid van hun bewondering getuigenis af te leggen.

Ik spreek niet van „vrienden en bewonderaars". Dat ik het woord „vrienden" weglaat is niet, omdat er niet velen onder de aanwezigen zouden zijn, die u gaarne onder hun vrienden, en enkelen, die u onder hun meest vertrouwde vrienden rekenen. Maar het is, omdat vriendschap met deze huldiging niet te maken heeft. Wanneer onze kennismaking reeds van 1896 dateert, dan kan dit voor ons een aangename bron van herinneringen zijn. En wanneer wij later gedurende 27 jaar aan deze Universiteit samen gewerkt hebben aan de opleiding der physische studenten, zonder dat twist of desillusie aangaande elkanders karakter onze goede verstandhouding heeft gestoord, maar wanneer integendeel onze vriendschap met de jaren is gegroeid, dan is dat voor ons een reden om ons erover te verheugen. Ik althans beschouw dit als een van de goede dingen uit mijn leven. Maar het is geen reden om een plechtige vergadering in de Aula der Universiteit te houden.

Het is dus de herdenking van uw wetenschappelijke praestaties, die ons hier samenbrengt. En daartoe zal ik verder mijn aandacht bepalen. En in uw wetenschappelijk werk zal ik mij wederom tot de hoofdzaak bepalen. Uw groote experimenteele vaardigheid en uw hardnekkig doorzettingsvermogen hebben u in staat gesteld verschillende belangrijke onderzoekingen tot een goed einde te brengen. Ik herinner even aan uw bepaling van de meevoeringscoëfficient van licht in vaste stoffen, waardoor de op het Doppler effect berustende term voor het eerst werd aangetoond. Ook aan uw verificatie

van de gelijkheid van trage en zware massa. Maar deze dingen zijn het toch niet, die u zulk een belangrijke plaats doen innemen onder de hedendaagsche natuurkundigen. Die plaats is te danken aan het verschijnsel, dat, wanneer gij er niet bij zijt, kortweg het Zeeman-effect wordt genoemd, doch dat door uzelf en door anderen in uw tegenwoordigheid als de magnetische splitsing der spectraallijnen wordt aangeduid.

Reeds Faraday had getracht een invloed van een magneetveld op de spectraallijnen waar te nemen. Maar bij gebrek aan voldoende hulpmiddelen bleven zijn pogingen vruchteloos. In uw eerste publicatie over dit onderwerp in het Verslag van de Koninklijke Akademie van October 1896 schrijft gij „Wanneer een Faraday aan de mogelijkheid van de genoemde betrekking dacht, kon 't nog wel de moeite loonen met de tegenwoordige uitstekende hulpmiddelen op spectraalanalytisch gebied de proef te herhalen, daar het mij niet bekend is, dat dit door anderen gedaan werd." Maar het zal toch wel niet in hoofdzaak het feit zijn, dat Faraday getracht had het verschijnsel waar te nemen, dat u erin aantrok, en dat u met zooveel spanning het resultaat van uw pogingen deed tegemoet zien. Want in spanning hebt gij dien tijd zeer zeker verkeerd. Maar de wijze, waarop die spanning zich bij u uitte, is merkwaardig. Bij menig ander zou bij het waarnemen der verbreeding der spectraallijnen, die een eerste aanwijzing was van het door u gezochte verschijnsel, zich een explosieve *ont*spanning hebben voorgedaan: „eurêka!" Maar wie uw eerste verhandelingen over — ik spreek in uw tegenwoordigheid — de magnetische splitsing der spectraallijnen leest, krijgt den indruk, dat niet de experimentator zelf aan het woord is, maar een eenigszins onwelwillend criticus, die er niet zoozeer op uit is, de proeven op hun juiste waarde te schatten, en er de gevolgen van na te gaan, dan wel zich in geen geval iets op de mouw te laten spelden. En pas wanneer gij het volgende jaar de proeven herhaald hebt en op allerlei wijze hebt onderzocht of gij niet met secundaire effecten als b.v. lijnomkeer door absorptie te doen hebt, durft gij de overtuiging uit te spreken, dat het gezochte effect werkelijk is aangetoond.

Wat was nu het groote, het unieke belang voor de physische wetenschap van het constateeren van een dergelijk verschijnsel, een belang, dat, meer dan het feit, dat reeds Faraday ernaar gezocht had, u in zoo groote spanning bracht, of het verschijnsel zich werkelijk zou voordoen?

Gij zelf hebt dit belang geformuleerd door, in navolging van Maxwell, de vraag te stellen, of het mogelijk zal zijn door ingrijpen van buitenaf iets te veranderen aan de spectraallijnen, door een stof uitgezonden. En gij hebt aan deze mogelijkheid geloofd, niettegenstaande Maxwell aangaande de deeltjes, die deze trillingen uitzenden, had verklaard: „No power in nature can now alter in the least either the mass or the period of any one of them."

Bij het vergelijken van sterrekunde en natuurkunde zegt men dikwijls, dat zij beide op waarnemen berusten, maar dat de sterrekundige zich moet bepalen tot waarnemen zonder meer, terwijl de natuurkundige experimenteeren kan. Een experiment is ook een waarneming, maar een waarneming, waarbij de experimentator het verschijnsel kan doen plaats vinden onder door hem willekeurig te bepalen en willekeurig te wijzigen omstandigheden.

In hoeverre is nu echter een experiment in dezen zin in de natuurkunde mogelijk? En wat zal een physicus bij voorkeur aan zulk een experiment onderwerpen?

Voor het naïeve waarnemen is b.v. een stuk ijzer een lichaam met een zeker aantal eigenschappen. Het heeft een zekere hardheid, een zekere trekvastheid, het geleidt de electriciteit, het is magnetiseerbaar, en zoo kan men een groot aantal eigenschappen ervan opnoemen. Maar voor den physicus bestaat zulk een stuk ijzer uit een groot aantal ijzeratomen. En het zijn de eigenschappen van deze atomen, die hij wenscht na te gaan. Hij is overtuigd, dat, wanneer hij de eigenschappen der atomen kende, hij alle eigenschappen als hardheid, trekvastheid, enz. van het ijzer à priori zou kunnen berekenen. Kennis van de kleinste elementaire deeltjes impliceert kennis van de geheele natuur. Maar hoe is het nu mogelijk tot kennis aangaande deze atomen te geraken? Zoo min als wij naar een ster kunnen reizen, zoo min kunnen wij in een atoom kruipen om te zien, hoe het is samengesteld. Wij zijn op waarnemingen buiten het atoom aangewezen. Wij moeten ons het atoom dan maar zoo denken, dat de samenstelling ervan de waarnemingen, zooals wij die erbuiten doen, verklaart.

Bij een poging om tot zulk een voorstelling van het atoom te geraken moet men wel van een bepaald verschijnsel uitgaan, en geen verschijnsel schijnt daarvoor zoo geschikt te zijn, geen schijnt zoo direct den aard van het atoom te openbaren als het erdoor uitgezonden spectrum. Het licht is een boodschap vanuit het inwendige van

het atoom uitgezonden, en bericht gevende over wat in het atoom voorvalt. Maar deze telegrammen zijn gesteld in codeschrift, en de sleutel ter ontcijfering daarvan, ons ook thans nog maar zeer ten deele bekend, ontbrak toen gij uw onderzoek hebt aangevangen, ons nog nagenoeg geheel. Natuurlijk moet het veel gemakkelijker zijn die sleutel te vinden, wanneer wij het atoom wel gedefiniëerde vragen kunnen stellen, waarop het genoodzaakt is adaequaat te antwoorden, dan wanneer wij erop zijn aangewezen waar te nemen, wat het atoom ons spontaan wenscht te openbaren. Vandaar het belang van de vraag: „Is het mogelijk door ingrijpen van buiten af iets aan het spectrum van een stof te veranderen?"

Reeds Faraday had vermoed, dat licht in intrinsiek verband stond met electriciteit en magnetisme. En Maxwell had het imposante gebouw der electromagnetische lichttheorie geschapen. Geen wonder, dat Faraday meende, dat het magnetisch veld het middel zou zijn, waarmee men zou moeten ingrijpen, wilde men het spectrum van een atoom wijzigen. Geen wonder ook, dat gij dienzelfden weg hebt willen volgen.

En gij hebt dien gevolgd en met het meest éclatante succes. Lorentz had, voortbouwende op de denkbeelden van Maxwell, reeds de voorstelling gevormd, dat in het atoom geladen deeltjes aanwezig zouden zijn, die hij toen nog ionen noemde, en die door hun bewegingen voor het electrisch en optisch gedrag der lichamen aansprakelijk zouden zijn. Daar de electrolyse het bestaan van bepaalde elementaire quanta van lading had gesuggereerd, lag het voor de hand aan zulk een „ion in een atoom" deze elementaire lading toe te schrijven. Maar van de massa ervan was niets bekend. Uit uw eerste waarneming bleek alreeds, in verband met een door Lorentz gegeven theorie, dat die massa veel kleiner moest zijn, dan die van het lichtste atoom. Weldra kon zij op ongeveer 1/1850 van de massa van een waterstofatoom worden vastgesteld. Het woord „ion", dat reeds voor geladen atomen of atoomgroepen in gebruik was, bleek voor deze ladingsdrager binnen het atoom ongeschikt. Weldra werd deze „electron" gedoopt. En met dit electron was een nieuw element in de natuurkunde ingevoerd, van zoo vergaande strekking, dat het niet te verwonderen was, dat het Nobelcomité reeds de tweede maal dat het een Nobelprijs voor natuurkunde had uit te reiken, in 1902, deze aan Lorentz en u gezamenlijk toekende. De andere onderscheidingen, die u zijn te beurt gevallen, ridderorden en medailles,

eeredoctoraten en buitenlandsche lidmaatschappen van Akademies, en wat dies meer zij, ga ik verder stilzwijgend voorbij. Zij beteekenen de reacties van anderen op uw werk. Belangrijker is de beteekenis van dat werk zelf na te gaan.

Het is waar, ook zonder het door u ontdekte verschijnsel zouden wij over het bestaan van electronen zijn ingelicht. Kathodestralen bestaan uit vrij door de ruimte vliegende electronen. Zij werden door J. J. Thomson en door Lenard nauwkeurig bestudeerd, en Thomson bepaalde in 1897 hun massa en vond daarbij een waarde, die binnen de grenzen der nauwkeurigheid der waarnemingen, met de uit uw verschijnsel volgende waarde overeenkomt. Maar wij moeten het verschil tusschen uw en hun resultaten niet over het hoofd zien. Gij hebt aangetoond, dat zulke deeltjes *in* de atomen aanwezig zijn en dat zij daarin rekenschap geven van het vermogen licht uit te zenden, zoodat zij bij den opbouw der stof een belangrijk integreerend bestanddeel moeten vormen. Thomson en Lenard toonden aan, dat zulke deeltjes onder bepaalde omstandigheden door de stof worden uitgezonden. En dat is niet hetzelfde. Uit het feit b.v., dat uit een wolk hagelsteenen van bepaalde grootte neervallen, maakt men niet op, dat die wolk geheel of gedeeltelijk uit zulke hagelsteenen is opgebouwd.

En zonder iets van het groote belang van proeven als die van Lenard en Thomson af te doen, moet men zeggen, dat daardoor uw experimenten met electronen *in* het atoom niet minder belangrijk of minder noodzakelijk werden.

Weldra bleek, dat vele lijnen in het magnetisch veld splitsen in meer componenten dan in het eenvoudige triplet, dat uit Lorentz' elementaire theorie volgde. Veel experimenteel werk is verricht om de verschillende wijzen van splitsing na te gaan, zoowel onder uw leiding in uw laboratorium, als in vele andere laboratoria in allerlei deelen der wereld. Groot is het aantal verschillende wijzen van splitsing, dat bij verschillende spectraallijnen wordt aangetroffen, terwijl, zooals Paschen en Back aantoonden, zwakke en sterke velden soms nog verschillende splitsingstypen kunnen opleveren. Enorm is het verschil tusschen de hulpmiddelen, waarmee gij het eerst het verschijnsel hebt moeten trachten aan te toonen en die, welke u thans ten dienste staan. Gedeeltelijk is dit te danken aan den algemeenen vooruitgang der physische techniek, gedeeltelijk aan uw eigen onvermoeide arbeid aan de verbetering van uw magnetisch en optisch instrumentarium.

Ook veel theoretische arbeid is verricht om een bevredigende verklaring dezer ingewikkelde splitsingen te vinden. Waldemar Voigt is daarbij tot het belangrijke inzicht gekomen, dat de multipliciteit van het componentensysteem waarin een spectraallijn gesplitst wordt, gelijk is aan het aantal trillingswijzen met dezelfde periode, die in de ongesplitste lijn samenvallen. Maar een juiste verklaring van de bijzonderheden der multiplets kon hij toch niet geven. Om daar een begin mede te maken moest men van geheel andere fundamenteele wetten uitgaan dan van de wetten der theoretische mechanica, die nog aan de voorstellingen van Voigt ten grondslag lagen.

En gelukkig deden deze nieuwe fundamenteele wetten ook ongeveer ter juister tijd hun intrede in de physica. Max Planck had reeds ongeveer in 1900 zijn eerste verhandeling over de theorie der quanta gepubliceerd, welke theorie tot een algeheele vernieuwing der inzichten op het gebied der theoretische physica zou leiden. Maar de aanvankelijk door Planck ontwikkelde theorie was nog te weinig gepreciseerd, dan dat zij met de magnetische splitsing in verband gebracht zou kunnen worden. Anders werd dit, toen Bohr, door de grondslagen van Planck's theorie der quanta met Rutherford's voorstelling van het kernatoom te verbinden, zijn beroemd „atoommodel" ontwierp. Toen was de theorie voldoende gepreciseerd om, vooral in verband met de voorstelling van het roteerend electron van Uhlenbeck en Goudsmid en de regels van Landé een aanzienlijke vooruitgang in de theorie der magnetische splitsing mogelijk te maken.

Maar de theoretische inzichten ontwikkelden zich snel verder. Louis de Broglie ontwikkelde zijn conceptie van de golfmechanica. Deze vierde haar triomphen toen de door de Broglie voor electronenstralen berekende golflengte bevestigd werd bij de waarnemingen van Davisson en Germer bij de terugkaatsing dier electronenstralen op kristallen.

Tot zoover gold het nog de golfmechanica voor beweging van electronen buiten het atoom. Schrödinger maakte de golfmechanica toepasselijk voor bewegingen van electronen binnen het atoom door zijn, voor de verklaring der atomaire verschijnselen zoo vruchtbare differentiaalvergelijking op te stellen. En toen de oorspronkelijke Schrödinger vergelijking niet voldoende bleek werd zij gewijzigd. De door Dirac opgestelde differentiaalvergelijking van

de eerste orde is de meest volmaakte vorm der golfvergelijking, waarover men thans beschikt.

En nu is het niet te verwonderen, dat, toen de aandacht door het opstellen van deze vergelijkingen van Schrödinger en van Dirac weer meer op de processen binnen het atoom werd gevestigd, ook de belangstelling voor *het* experiment binnen het atoom, d.w.z. het door u gevonden verschijnsel weer opnieuw verlevendigd werd. Het is waar, het is niet het eenige experiment binnen het atoom gebleven. Stark vond de splitsing der spectraallijnen door een electrisch veld, terwijl ook de bepaling der aanslagspanning en de willekeurige verwekking van boog- en vonkspectra als experiment in den boven uiteengezetten zin zijn te beschouwen.

Het is ook waar, dat bij het toetsen van theorieën ook het eenvoudig waarnemen van de spectraallijnen, zooals een atoom die van nature uitzendt zonder opzettelijk ingrijpen van buiten af, een uiterst voorname rol speelt. Maar toch mogen wij verwachten, dat in lengte van dagen het geval zal blijven, — wat ook heden het geval is —, dat bij iedere nieuwe atoomtheorie een van de voornaamste punten, waarop zij getoetst wordt, is, of zij rekenschap kan geven van de zoo rijk gevariëerde bijzonderheden, die zich bij de magnetische splitsing der spectraallijnen voordoen.

Deze zoo belangrijke methode van natuurkundig onderzoek eerst geschapen te hebben, en haar door uw later werk tot fijnere ontwikkeling te hebben gebracht, blijft uw onvergankelijke roem.

EINIGE SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN HOCHANGEREGTER ATOME

von E. AMALDI und E. SEGRÈ, in Rom

Mit 1 Tafel

§ 1. *Einleitung.* In folgender Arbeit wollen wir eine Zusammenfassung der Ergebnisse einiger Untersuchungen, die im Physikalischen Institut der Universität Rom über hochangeregte Atome durchgeführt worden sind, geben. Sie ist von Studien angeregt worden, die einer der Verfasser zum Teil am Zeemanschen Laboratorium machen durfte. Es ist uns eine besondere Freude, aus Anlass des Jubiläums des Herrn Professor Zeeman diese Arbeit veröffentlichen zu können als Zeichen unserer Dankbarkeit und in Erinnerung an eine besonders schöne und lehrreiche Zeit.

Als Radius eines Atoms kann man nach der Quantenmechanik die Grösse $a_0 n^{*2}$ betrachten ($a_0 = h^2/4\pi m e^2$ = Bohrscher Atom radius, n^* = effektive Quantenzahl). Bei den meisten spektroskopischen Untersuchungen ist n^* eine kleine Zahl, und der Radius des Atoms ist von der Grössenordnung von 10^{-8} cm; allerdings kann man, besonders bei den Alkalien, Spektrallinien beobachten, deren höhere Terme eine effektive Quantenzahl von einigen Zehnen hat. Der entsprechende Radius wird dann etwa tausend Mal grösser als in niedrigen Zuständen.

Diese hochangeregten Atome besitzen infolge ihrer anormalen Grösse einige spektroskopische Eigenschaften, über die wir hier berichten werden.

Wir haben den Einfluss eines magnetischen Feldes (§ 1), eines elektrischen Feldes (§ 2) und des Zusatzes fremder Gase (§ 3) auf solche Spektrallinien hin untersucht.

Im magnetischen Felde beobachtet man einen quadratischen Zeemaneffekt, der aus dem Diamagnetismus der grossen Bahnen herrührt. Im elektrischen Felde zeigen die Linien lineare und quadratische Stark-Lo-Surdo-Effekte; man kann den Übergang vom

quadratischen zum linearen Effekt in ein und derselben Serie verfolgen, und man beobachtet auch die verwandte Doppelbrechungs- und Dichroismus-Erscheinungen. Auch einige Einzelheiten beim Auftreten verbotener Linien im elektrischen Felde und die Verschiebung der Seriengrenze sind beachtenswert. Spektrallinien mit einem hochangeregten Term zeigen bei dem Zusatz fremder Gase eine Frequenzverschiebung, die nur von dem Druck und der Zusammensetzung des störenden Gases abhängig ist, nicht aber von den einzelnen Spektrallinien. Diese Verschiebung hat andere Gründe als die, die bei den gewöhnlichen Druckverbreiterungen und Verschiebungen berücksichtigt worden sind. Sie ist mit der Dielektrizitätskonstanten und dem Wirkungsquerschnitt des störenden Gases für langsame Elektronen verknüpft. Die Theorie dieses Effektes ist von E. Fermi entwickelt und in § 3 kurz erwähnt.

§ 2. *Experimentelles.* Alle Untersuchungen wurden an Absorptionsspektren vorgenommen. Als Lichtquelle diente ein wassergekühlter Wasserstofflichtbogen nach Z. Bay und W. Steiner [1]). Die Betriebsspannung war 5000 Volt (Wechselstrom), die Stromstärke 0,5 Amp. Die Absorptionsröhren zur Untersuchung des Zeemaneffektes sind ähnlich denen, die E. Segrè und C. J. Bakker [2]) zur Untersuchung der Quadrupollinien verwendeten. Für den Starkeffekt haben wir ein Rohr, etwa wie C. J. Bakker benutzt. Der Apparat für die Untersuchung des Druckeffektes bestand einfach aus einem Stahlrohr mit einer elektrischen Heizung in der Mitte, Wasserkühlungen an den Enden und Fenstern aus geschmolzenem Quarz. Letztere waren mit einem angeschraubten Messingring und Gummidichtungen befestigt. Die Maximaldrucke, die wir verwendet haben, betrugen 6 Atmosphären. Als Spektrograph haben wir das Hilgersche E_1 Quarzspektrograph benutzt. Ausführlichere experimentelle Angaben sind an anderer Stelle zu finden [4]). Die Absorptionsserien wurden bis etwa zu ihrem 30. Glied beobachtet; dieses liegt sehr nahe an den Seriengrenzen (2412 Å für Na und 2856 Å für K). Die Dispersion ist 2,35 Å/mm bei der Natriumseriengrenze bzw. 4,05 Å/mm bei der Kaliumseriengrenze.

1) Z. Bay, W. Steiner, Zs. f. Phys. **49**, 48, 1930.
2) E. Segrè, C. J. Bakker, Zs. f. Phys. **72**, 724, 1931.
3) C. J. Bakker, Proc. Amst. **36**, 589, 1933.
4) E. Amaldi u. E. Segrè, „Nuovo Cimento" **11**, 145, 1934.

§ 3. *Zeemaneffekt* [1]). Für sehr hohe Atomzustände ist die Spin-Bahn-Koppelung praktisch verschwindend, sodass man einen vollständigen Paschen-Back-Effekt erwarten und als Linienaufspaltung das klassische Zeeman triplett darstellen würde. Allerdings ist diese einfache Annahme unzutreffend, da bei den grossen Bahnen die Lorentzsche Theorie nicht mehr anwendbar ist wegen der Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung in H. Diese sind für den Diamagnetismus der abgeschlossenen Schalen verantwortlich, waren aber noch nie spektroskopisch nachgewiesen worden. Die Rechnung in zweiter Näherung ist von mehreren Autoren durchgeführt worden [2]). Das quadratische Glied der magnetischen Energie ist

$$E^{(2)} = \frac{e^2H^2}{8mc^2} \Sigma \overline{x_i^2 + y_i^2}$$

wo x_i und y_i die Koordinaten der Elektronen sind, H parallel der z-Achse ist. Die Summe ist von den radialen Eigenfunktionen abhängig; man kann sie aber auch für die Alkalien, angenähert mit Wasserstoffeigenfunktionen, abschätzen, wenn man die totale Quantenzahl n durch die effektive Quantenzahl n^* ersetzt.

Wie man leicht sieht, ist die Energie zweiter Näherung nur für grosse Bahnen, d.h. für grosses n^*, von Bedeutung, was auch unser Rechenverfahren rechtfertigt. Durch Einsetzen der Mittelwerte von $\overline{x_i^2 + y_i^2}$ für das Wasserstoffatom und Vernachlässigung der Glieder in $1/n^2$, bekommt man für die magnetische Energie zweiter Näherung in Wellenzahlen

$$\nu^{(2)} = \frac{e^2H^2}{8hmc^3} a_0^2 n \, (1 + m_l^2) = 5{,}0 \, . \, 10^{-15} \, H^2 n^4 \, (1 + m_l^2)$$

(m_l = Komponente des Bahnimpulses in der Richtung des magnetischen Feldes).

Im Falle der S — P Kombinationen, die wir untersucht haben, besteht das Zeeman bild aus einem unsymmetrischen Triplett. Sowohl die π-Komponenten als auch der Schwerpunkt der σ-Kompo-

1) E. Segrè, „Ricerca Scientifica" **4**, 2. Teil, 531, 1934; „Nuovo Cimento" 11, 304, 1934.

2) O. Halpern, Th. Sexl, Ann. d. Phys. **3**, 565, 1929; E. Guth, Zs. f. Phys. **58**, 368, 1929; J. H. van Vleck, Electric & magnetic susceptibilities. Oxford 1932, S. 178.

nenten sind nach violett verschoben; die Verschiebungen stehen im Verhältnis von 1 : 2.

Die maximale Feldstärke, die wir erreichen konnten, war 10.500 Gauss; mit dieser Feldstärke ist die Verschiebung der π-Komponenten der Linie $3S$ — $31P$ von etwa 0,5 cm^{-1}., d.h. ebenso gross wie die normale Aufspaltung. Wir haben diesen Effekt im Natriumabsorptionsspektrum beobachtet. Mit unseren experimentellen Hilfsmitteln war eine quantitative Untersuchung nicht möglich; allerdings konnten wir die Verschiebungen sowohl in π- als in σ-Polarisation beobachten und den Gang des Effektes qualitativ feststellen.

§ 4. *Einfluss des elektrischen Feldes* [1]). Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf das Kalium-Absorptionsspektrum ist schon u.a. von H. Kuhn [2]) und C. J. Bakker [3]) untersucht worden. Da es uns möglich war, eine höhere Feldstärke und eine grössere Dispersion als die obengenannten Autoren zu verwenden, haben wir ihre Resultate ein wenig erweitert und vervollständigt. Bei der maximalen von uns verwendeten Feldstärke von 2700 Volt/cm haben wir deutlich eine quadratische Verschiebung der erlaubten und der verbotenen Übergänge nach violett beobachtet; die Verschiebung war von einigen Wellenzahlen und im Einklang mit den theoretischen Formeln von E. U. Condon [4]). Es gelang uns auch, die S — S und S — D Kombinationen zu trennen. Die Intensitäten der erlaubten sowie der verbotenen Übergänge sind mit der von E. Segrè und G. C. Wick [5]) entwickelten Theorie in Einklang.

Da die Absorptionsspektren in π und σ Polarisation sich sowohl nach der Lage als auch nach der Anzahl und Intensität der Linien unterscheiden, sind Doppelbrechung und Dichroismuserscheinungen zu erwarten. Wenn man das Absorptionsrohr zwischen gekreuzten Polarisatoren, die beide eine Neigung von 45° auf dem elektrischen Feld haben, beobachtet, so sieht man tatsächlich in der Nähe der Seriengrenze eine Art Emissionsspektrum. Die scheinbaren Linien dieses Spektrums sind von den obenerwähnten Erscheinungen, die besonders stark in der Nähe der Absorptionslinien auftreten, hervorgeru-

---

1) E. Amaldi, E. Segrè, „Nature" **132**, 444, 1933; E. Amaldi, Rend. Lincei **19**, 588, 1934 (Kalium); E. Segrè, Rend. Lincei **19**, 595, 1934 (Natrium).

2) H. Kuhn, Zs. f. Phys. **61**, 805, 1930.

3) C. J. Bakker, l.c.

4) E. U. Condon, Phys. Rev., **43**, 648, 1933.

5) E. Segrè, G. C. Wick, „Proc. Amst." **36**, 534, 1933.

fen. Sie bilden gewissermassen ein elektrisches Analogon zur anomalen magnetischen Rotation der Polarisationsebene.

Ähnliche Erscheinungen wie beim Kalium sind auch im Falle des Rubidiums von Ny Tsi-Zé und Choong Shin-Piaw [1]) beobachtet worden. Das Natriumspektrum hat einige für diese Phänomene wesentliche Unterschiede vom Kaliumspektrum. Im letzteren sind die S- und D-Terme fast entartet, die P-Terme dagegen liegen zwischen den beiden. Im Natriumspektrum sind die $P\ D\ F$ usw. Terme praktisch entartet und die S-Terme getrennt von der Gruppe der anderen Terme. Die Entartung der Terme mit $l \geq 1$ bewirkt, dass die entsprechenden Eigenfunktionen sehr wasserstoffähnlich sind. Die Linien, die diesen Termen gehören, zeigen eine Aufspaltung in mehrere Komponenten, die alle Stufen zwischen dem quadratischen (bei niedrigeren Termen) und dem linearen Effekt (bei höheren Termen) vertreten. In Fig. 1 wird ein Photogramm der Linien gegeben. Alle Einzelheiten der vielen Komponenten sind schwer zu diskutieren; allerdings lässt sich vieles schon durch einfache qualitative Überlegungen erklären. In σ Polarisation sieht man die erlaubten $S - P$ Kombinationen allmählich mit den verbotenen langwelligeren $S - D$ Kombinationen zusammenschmelzen bis sie endlich ein fast symmetrisches Aufspaltungsbild zeigen. Bemerkenswert ist auch das Aussehen des Spektrums ganz nahe an der Seriengrenze. Die aufgespaltenen Linien überlagern sich und bilden eine Art Bandenspektrum. Allerdings kann man das Spektrum bis zur Wellenlänge der feldlosen Seriengrenze beobachten; die Erklärung hierfür ist vielleicht einer besonderen Beständigkeit einiger Terme mit einer Eigenfunktion, die eine Knotenlinie an der Stelle des Potentialminimums haben, zuzuschreiben.

In der π Polarisation beobachtet man ähnliche Erscheinungen wie in der σ Polarisation, nur sind auch die $S - S$ Kombinationen anwesend, die fast bis zu der Seriengrenze noch zu sehen sind.

Auch beim Natrium haben wir die Doppelbrechung und den Dichroismus nachgewiesen.

§ 5. *Druckeffekt* [2]). Die Wirkung eines fremden Gases auf die hö-

1) Ny Tsi-Zé, Choong Shin-Piaw C. R. **198**, 2156, 1934.

2) E. Amaldi, E. Segrè, Nature **133**, 141, 1934; Nuovo Cimento **11**, 45, 1934; E. Fermi, Nuovo Cimento **11**, 157, 1934. Unsere Messungen sind später von Chr. Füchtbauer, P. Schulz, A. J. Brandt (Zs. f. Phys. **90**, 403, 1934) wiederholt und verfeinert worden.

heren Absorptionslinien hat charakteristische Unterschiede in ihrem Verhalten bei niedrigeren und höheren Termen. Bei den letzteren ist die Verbreiterung verhältnismässig klein, die Verschiebung dagegen gross. Diese Verschiebung ist bei den Stoffen, die wir untersucht haben, (Natrium und Kalium), nur von der Natur und dem Druck des fremden Gases abhängig und ist dem Druck ungefähr proportional. Um eine Idee der Grössenordnung des Effektes zu haben, geben wir in folgender Tabelle die Verschiebung der letzten Linien der Serie bei einer Konzentration von fremden Gasen von 2,7 . 10^{19} Moleküle/cm^3 an:

H_2	4,80 cm^{-1}	v;
N_2	0,00 cm^{-1}	;
He	5,15 cm^{-1}	v;
A	11,60 „	r;

In der Tabelle geben die Buchstaben v und r an, ob die Verschiebung nach violett oder rot ist. Die Verschiebung der verschiedenen Linien als Funktion der Entfernung von der Seriengrenze bei Zusatz von H_2 ist in den Fig. 2, wiedergegeben. Dabei ist als Abszisse die

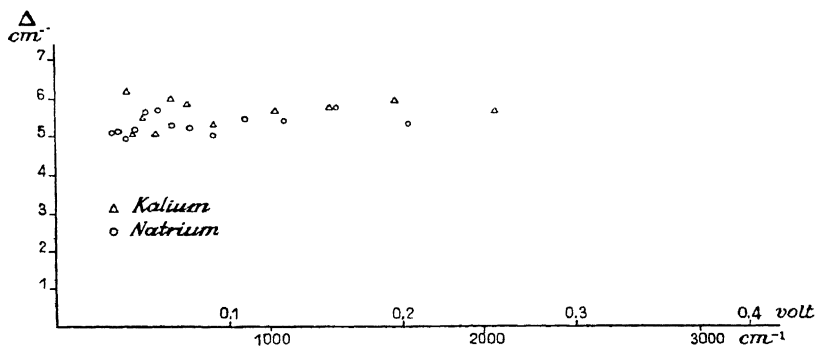



Fig. 2. Linienverschiebung bei H_2 Zusatz.

Entfernung von der Seriengrenze und als Ordinate die Verschiebung für Kalium und Natrium angegeben, die H_2-Konzentration ist 3,10 10^{19} cm^{-3}.

In Fig. 3 sieht man die Druckabhängigkeit der mittleren Verschiebung der letzten Linien der Absorptionsserie bei einem Wasserstoffzusatz. Als Abszisse ist die Konzentration und als Ordinate die Verschiebung wiedergegeben. Um das Verhalten dieser hochangeregten

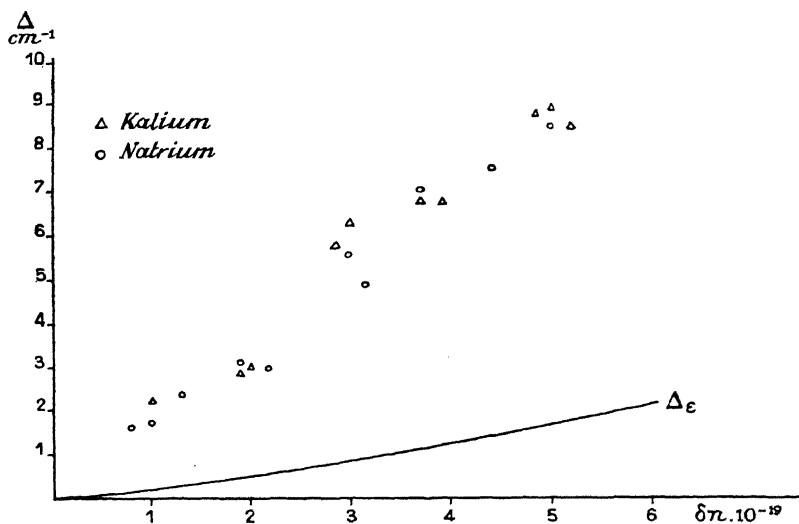



Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Linienverschiebung bei H_2 Zusatz.

Terme zu erklären, erinnern wir, dass, wenn die Atome so hoch angeregt werden, sich die Bahnen so ausdehnen, dass sie mehrere tausend Moleküle des Fremdgases enthalten können. Qualitativ sind die Hauptgründe der Verschiebung die beiden folgenden:

a) bei einem hochangeregten Atom befinden sich alle Moleküle des Fremdgases, die zwischen dem Kern und der Bahn des äusseren Elektrons sind, in einem elektrischen Feld. Dieses Feld verursacht eine Polarisation der Fremdatome, und die dazu notwendige Energie bedingt eine Termverschiebung, die eine Rotverschiebung der Linien zur Folge haben würde. Um das zu berechnen, bemerken wir, dass die Polarisationsenergie eines Moleküls des fremden Gases $-\alpha\,(E^2/2)$ ist, wo α die Polarisierbarkeit eines Moleküls des fremden Gases und E das elektrische Feld ist. Man kann $E = e/r_i^2$ setzen, wo r_i die Entfernung des Fremdgas-Moleküls vom Kern des gestörten Atoms ist. Daraus bekommt man als Termverschiebung, die von der Polarisationsenergie herrührt $\Delta W_\epsilon = -(\alpha e^2/2)\,\Sigma\,(1/r_i^4)$. Die Summe ist über alle Moleküle des Fremdgases zu erstrecken. Eine Abschätzung

der Summe ist von G. C. Wick [1]) gemacht worden. Er hat gefunden, dass $\Sigma (1/r_i^4) = (4\pi n/3)^{4/3} . 2{,}6 \sim 17{,}5\, n^{4/3}$ ist, und man bekommt $\Delta W_\epsilon = -17{,}5\, (\alpha e^2/2)\, n^{4/3}$. Wenn man die Polarisierbarkeit durch die Dielektrizitätskonstante ersetzt, und die numerischen Werte der physikalischen Konstanten einsetzt, bekommt man als Verschiebung der Linien in cm^{-1}

$$\Delta_\epsilon = \quad 20\, \frac{(\varepsilon - 1)\, e^2}{8\pi hc}\, n^{1/3} = 3{,}45 \,.\, 10^{-23}\, (\varepsilon_0 - 1)\, n^{4/3} \tag{1}$$

Das Vorzeichen + bedeutet Rotverschiebung; ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante bei 0^0 und 1 Atm.

b) Als zweite und im allgemeinen wichtigere Ursache der Termverschiebung ist die Störung des Potentials im Atom, die von den anderen Molekülen verursacht ist, zu betrachten. Diese bilden eine Menge von Potentialmulden im Bereich, in dem die ψ des äusseren Elektrons noch beträchtliche Werte hat. Man könnte denken, dass dieser Effekt mit der gewöhnlichen Störungstheorie berechenbar sei, also dass die Störung etwa gleich dem Mittelwert der Störungsenergie auf die ungestörte „Bahn" sei. Das würde immer eine Erniedrigung der hohen Terme geben, also eine Rotverschiebung der Linien. Diese einfache Überlegung ist aber unzutreffend und kann sogar ein falsches Vorzeichen der Störung geben. Eine nähere theoretische Untersuchung ist von E. Fermi [2]) angestellt worden.

Mit dieser Theorie wäre die Termverschiebung bei einer genauen Kenntnis der Form der Potentialmulden berechenbar. Da letztere aber nicht genügend bekannt ist, hat er die Termverschiebung mit einer anderen direkt messbaren Grösse in Zusammenhang gebracht. Er zeigt nämlich, dass die Verschiebung der Terme, die aus dieser Störung herrührt

$$\Delta_\sigma = \pm \frac{h\sqrt{\sigma}}{4\pi^{3/2}\, mc}\, n \tag{2}$$

ist. Dabei ist n die Konzentration der Atome und σ der Wirkungsquerschnitt unendlich langsamer Elektronen für die störenden Moleküle. Aus der einfachen Kenntnis des Wirkungsquerschnitts kann man nicht das Vorzeichen der Verschiebungen ermitteln. Dazu wäre die genaue Kenntnis der Form der Potentialmulde erforderlich. Die

1) G. C. Wick, Rend. Lincei **19**, 27, 1934.
2) E. Fermi, l. c.

Gesamtverschiebung ist von der Summe beider Δ gegeben und beträgt

$$\Delta_\epsilon + \Delta_\sigma = \Delta = 20 \, \frac{(\varepsilon - 1)\, e^2}{8\pi hc} \, n^{1/3} \pm \frac{h\sqrt{\sigma}}{4\pi^{3/2} mc} \tag{3}$$

Diese F e r m i sche Theorie ist nur dann anwendbar, wenn

a) das Fremdgas monoatomisch ist,

b) wenn das Fremdgas eine solche Konzentration hat, dass in einem Würfel, der die D e B r o g l i e sche Wellenlänge des Leuchtelektrons als Kante hat, viele Atome des Fremdgases enthalten sind.

c) Die Konzentration des Fremdgases aber so klein ist, dass die mittlere Entfernung seiner Atome gross, sowohl im Vergleich mit dem Radius der Atome als auch im Vergleich mit dem Stossradius für langsame Elektronen ist.

Mit der Formel (3) kann man σ aus einer Messung der Verschiebung der letzten Linien einer Serie berechnen, da alle anderen Grössen, die in der Formel enthalten sind, bekannt sind.

Der Wirkungsquerschnitt σ ist auch direkt aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen von W a h l i n für manche Gase gemessen worden.

Wir geben in folgender Tabelle die Verschiebungen Δ_σ und die entsprechenden Wirkungsquerschnitte in cm^2/cm^3 [1]) an, wie sie aus Messungen von W a h l i n [2]), A m a l d i, S e g r è und F ü c h t b a u e r, S c h u l z, B r a n d t, und B. P o n t e c o r v o [3]) (für Hg) zu entnehmen sind.

	Wahlin	A. & S.		F. S. B.	
	W. Q.	$\Delta\sigma$	W. Q.	$\Delta\sigma$	W. Q.
H_2	24,4	—5,47	(12)	—	—
N_2	10	—1,5	(1)	—3,48	(5)
He	15.3	—5,33	12	—6,15	15,5
Ne	—	—	—	—0,74	0,23
A	2,6	10,14	42	7,85	25,2
Hg	—	Klein		—	

Die Wirkungsquerschnitte bei biatomischen Gasen sind nicht mit der F e r m i schen Theorie zu berechnen, u.a. weil man die Kop-

1) Vergl. C. R a m s a u e r u. R. K o l l a t h, Handbuch der Physik, XXII, 2, Berlin 1933.

2) H. B. W a h l i n, Phys. Rev. **37**, 260, 193 T.

3) B. P o n t e c o r v o, Rend. Lincei **20**, 105, 1934.

C h r. F ü c h t b a u e r, P. S c h u l z, A. F. B r a n d t, l.c.

pelunh der Molekülrotation mit dem hochangeregten Leuchtelektron berücksichtigen müsste. Deshalb sind die Werte, die aus der Formel (3) herauskommen (resultieren) würden, eingeklammert.

Eine Quecksilberuntersuchung von B. Pontecorvo im hiesigen Institut zeigt, dass die Verschiebung der Linien, nach rot, klein ist. Eine Messung der Verschiebung in wohldefinierten Bedingungen ist ihm nicht gelungen; allerdings kann man anomal grosse Werte des W.Q. ausschliessen, was von Interesse sein dürfte, da bei Elektronenenergie von 1 Volt . e der W.Q. des Quecksilbers mehr als 300 cm^2/cm^3 beträgt und noch sehr steil ansteigt.

Eingegangen: 5 Nov. 1934

LES APPLICATIONS SPECTROSCOPIQUES DE LA DÉCHARGE SANS ÉLECTRODES

par MM LÉON ET EUGÈNE BLOCH

(Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, Paris)

Les progrès récents de la spectroscopie sont dus, pour une bonne part, à l'emploi de sources lumineuses nouvelles, aussi bien adaptées que possible aux recherches poursuivies (étincelles dans le vide, tubes à cathode creuse, lampes de résonance, etc.). Le but de l'exposé qui va suivre est de préciser les cas où la décharge de haute fréquence dans un tube sans électrodes fournit un moyen d'investigation supérieur aux autres et représente par conséquent la méthode de choix [1]).

Le phénomène de l'illumination des gaz raréfiés par les courants de haute fréquence, sans l'emploi d'électrodes intérieures, est connu depuis de longues années: découvert par Hittorf en 1884, il a été étudié systématiquement par J. J. Thomson en 1891, et ce dernier physicien a déjà signalé l'intérêt possible de ses applications spectroscopiques. Aussi, depuis cette époque, de nombreux expérimentateurs, tels que De Kowalski, Hagenbach, Dunoyer, McLennan, etc., ont-ils reconnu que la décharge sans électrodes fournit des spectres très différents des spectres habituels et généralement beaucoup plus riches en raies. Mais ces remarques fragmentaires ne permettaient pas de comprendre la cause des variations souvent très importantes que l'on observe d'un spectre à l'autre suivant les conditions de la décharge. La question n'a pu être éclaircie que le jour où l'on s'est aperçu que *les différentes régions de la décharge donnent naissance à des spectres différents*, ce qui a conduit à la séparation des spectres d'arc et des spectres d'étincelle des divers ordres.

1) Un exposé de la même question a déjà été donné par G. Déjardin (Trans. Roy. Soc. of Canada, 1932), mais il se limite aux applications qui font l'objet du premier paragraphe de cette étude.

I. *Séparation des spectres d'arc et des spectres d'étincelle d'ordres successifs.* Le montage employé (1) dérive immédiatement de celui de J. J. Thomson. Une batterie de condensateurs est chargée par un transformateur et déchargée à travers une étincelle de longueur réglable dans une self de quelques tours de fil. La décharge de haute fréquence ainsi obtenue illumine le gaz raréfié contenu dans un tube placé à l'intérieur des spires. Dans nos recherches personnelles, nous avons employé surtout des tubes cylindriques en pyrex ou en silice fondue, de 3 cm. de diamètre environ et d'une quinzaine de centimètres de longueur, fermés par des glaces planes soudées. On projette, au moyen d'une lentille achromatique, une image aussi exacte que possible de la décharge annulaire (ring discharge) qui se produit dans le tube sur la fente d'un spectrographe *stigmatique*.

Les spectres obtenus dans ces conditions présentent des raies dont chacune provient d'une région déterminée de l'anneau lumineux. Beaucoup de ces raies sont *longues*, c'est-à-dire que leur intensité est à peu près la même dans toute la hauteur du cliché, ce qui signifie qu'elle prennent indifféremment naissance à toute distance de l'axe. D'autres sont *courtes*, n'étant marquées que par deux traits effilés en haut et en bas du spectre: ce sont les raies dont l'émission est localisée au voisinage de la paroi du tube. Les raies longues peuvent ne pas être d'intensité uniforme; souvent elles sont *renflées* au centre, parfois au point de n'être visibles que dans cette région centrale. Les raies courtes ne sont pas elles non plus toutes de même nature: certaines raies sont *plus courtes* que d'autres, et la différence peut être assez nette pour que les unes forment un groupe atteignant presque le centre du champ, les autres un groupe localisé au bord. D'une façon générale, lorsqu'un spectre de haute fréquence est pris dans les conditions que nous avons indiquées, il se décompose à première vue et comme de lui-même en *groupes de raies* ou *spectres homogènes*.

On a reconnu dès les premières expériences, faites sur la vapeur de mercure, que l'aspect d'un spectre de haute fréquence se modifie graduellement quand on augmente le potentiel de décharge: On obtient simplement ce résultat en faisant croître la distance explosive de l'étincelle. On voit alors les raies longues devenir de plus en plus renflées, au point de se rassembler vers le centre du champ où leur intensité finit par s'atténuer notablement. En même temps les raies courtes s'allongent progressivement, deviennent semblables aux raies longues primitives, et, comme elles, vont en se renflant et

en disparaissant peu à peu au centre. Lorsque l'excitation augmente suffisamment, on voit apparaître sur les bords du champ de nouvelles raies qui suivent à leur tout la même évolution, etc.

L'ensemble des phénomènes s'explique bien en admettant que les raies longues ou raies de faible excitation sont les *raies d'arc* du mercure Hg I, et que les raies courtes sont les *raies d'étincelle du premier ordre* caractéristiques de Hg II. Nous avons admis de même, et l'expérience a vérifié, que les groupes de raies d'excitation supérieure constituent les spectres de Hg III, Hg IV, etc. Les raies d'excitation élevée apparaissent, comme il est naturel, dans les régions du tube où le champ est le plus intense.

L'interprétation admise dans le cas du mercure s'est trouvée applicable à un grand nombre d'autres cas. Citons d'abord l'exemple des gaz monoatomiques de l'atmosphère (néon, argon, krypton, xénon) que nous avons étudiés avec la collaboration de G. Déjardin (2). Nous avons reconnu, par exemple, que le „spectre rouge'' de l'argon ou spectre d'arc a pour véhicule l'atome neutre, tandis que le „spectre bleu'' se décompose lui-même en plusieurs autres, qui sont les spectres d'étincelle d'ordres successifs. Nous avons pu isoler ainsi des spectres en grande partie ou en totalité nouveaux, à savoir ceux de Ne II, Ne III, Ar II, Ar III, Ar IV, Kr II, Kr III, Kr IV, Xe II, Xe III, Xe IV: plusieurs ont été analysés depuis, en particulier grâce aux beaux travaux de De Bruin, de Bakker et de Zeeman (3).

Les métalloides de la seconde famille (S, Se, Te) ont été étudiés par la même méthode et on a isolé encore dans ce cas leurs spectres d'étincelle d'ordre supérieur (4). La procédé s'applique de même avec quelques variantes dans le dispositif expérimental, aux divers halogènes (Cl, Br, I) dont l'étude spectrale était restée tout-à-fait fragmentaire (5). Le phosphore a été étudié de la même manière par Déjardin (6), le cadmium par F. Esclangon (7), le zinc par nous mêmes (8). Les métaux alcalins ont été l'objet d'études approfondies de Balasse (9); l'examen du mercure a été étendu au rouge extrême par Laffay (10); son étude d'ensemble a été reprise et précisée récemment par Déjardin (11) et par Ricard (12).

On voit par ces exemples, qui deviennent de jour en jour plus nombreux, que le procédé est d'une application très générale. Sa validité n'a pourtant pas été reconnue d'emblée par tous les spectroscopistes:

plusieurs d'entre eux, comme Williams et Hicks, ont élevé des objections à son emploi, mais elles n'ont pas été ratifiées par les faits. Il est clair que la méthode, comme toutes les autres, présente quelques incertitudes lorsqu'il s'agit de raies très faibles ou diffuses, ou bien encore quand la dispersion de l'appareil spectroscopique est insuffisante. Ces incertitudes sont cependant relativement rares, surtout quand il s'agit des degrés d'excitation les moins élevés; c'est ainsi que pour les gaz monoatomiques de la famille du néon, les classifications réalisées postérieurement à nos recherches sont, dans l'ensemble, en accord parfait avec nos résultats. Il en est de même pour le soufre et les halogènes.

Nous tenons à insister sur ce fait que les *différences d'aspect* entre les raies des divers ordres sont le critérium le plus sûr pour en effectuer la séparation. Il n'est pas toujours nécessaire de comparer entre eux, comme nous l'avons indiqué plus haut, une suite de spectres pris à excitation croissante: en pratique un seul cliché servira souvent à faire une séparation presque complète. L'aspect des raies appartenant aux spectres I, II, III, IV (aspect variable d'un cliché à l'autre) est généralement assez caractéristique sur un cliché donné (raies longues, courtes, effilées, renflées, raies à double renflement) pour qu'aucune confusion ne soit possible. Les raies d'impuretés elles-mêmes se soulignent parfois par certains caractères qui n'appartiennent qu'à elles. Des cas extrêmement curieux ont été signalés par Esclangon, où, par suite d'une répartition anormale des champs les raies d'arc peuvent se localiser au bord et les raies d'étincelle au centre du tube, contrairement à la règle usuelle: même alors chaque spectre d'excitation déterminée demeure homogène et l'identité d'aspect des raies garantit l'identité de leur origine.

II. *Excitation lumineuse en ondes entretenues.* L'excitation en haute fréquence peut aussi se faire en ondes entretenues, et, depuis, que l'on possède des lampes d'émission à fort courant de chauffage, alimentées par des tensions plaque de plusieurs milliers de volts, il est devenu possible de mettre dans le circuit oscillant des puissances se chiffrant par kilowatts. Le tube à gaz raréfié, placé au centre des spires du circuit oscillant, peut alors s'illuminer d'une manière éblouissante. L'avantage du procédé est que l'on peut aisément faire varier d'une manière continue la longueur d'onde de quelques centaines de mètres à quelques mètres et que la période des oscillations

finit par être de l'ordre de grandeur de la vie des atomes excités.

Plusieurs études, que nous ne pouvons citer toutes ici, ont déjà été réalisées par ce procédé, qui permet de préciser beaucoup les propriétés électriques de la décharge, l'influence de la pression, les conditions de production des spectres moléculaires ou atomiques d'ordres successifs. etc. Rappelons en particulier le travail de F. Esclangon (13), qui est arrivé à exciter sous 10 m de longueur d'onde des tubes à argon et à iode, sous 4 m de longueur d'onde des tubes à mercure. Les plaques des deux lampes oscillatrices étaient portées à 3000 volts et la puissance disponible ètait de 300 watts.

L'emploi des ondes entretenues permet de faire une distinction particulièrement nette entre le régime *fort* (ou électromagnétique) et le régime *faible* (ou électrostatique). Le premier est le plus intéressant au point de vue spectroscopique, et il semble que l'emploi des ondes courtes entretenues favorise la production des spectres de bandes et des spectres continus. C'est ainsi que Fabre en utilisant les montages d'Esclangon, a pu faire une étude plus précise que précédemment du spectre de bandes de l'iodure mercureux (14). Balasse, en employant un montage analogue, a perfectionné nos connaissances sur le spectre d'arc de l'iode (15).

Remarquons que la décharge de haute fréquence illumine les tubes sous des pressions beaucoup plus faibles que celles qui conviennent aux décharges ordinaires. Il en résulte, en ondes entretenues, non seulement des émissions parfaitement stables, mais la production de raies extrêmement fines, tout-à-fait adaptées aux *mesures interférométriques* et à l'étude des *structures fines*. On peut réaliser, par exemple, des lampes à vapeur de cadmium, de zinc, de mercure, etc. qui ne le cèdent à aucune autre pour la qualité de leurs raies. Elles semblent même légèrement supérieures aux tubes du type Michelson. C'est un point qu'Esclangon a vérifié avec beaucoup de soin par des comparaisons interférentielles faites avec une lame de Lummer.

Les perspectives qu'offre l'emploi des ondes entretenues pour l'étude précise des *jets atomiques* (16) ou pour la mesure des *durées de vie* (17) des atomes excités, sont pleines de promesses. Nous reviendrons plus loin sur l'application à la production des spectres continus (§ IV).

III. *Etude du phénomène de Zeeman.* Dans l'étude spectroscopi-

que des éléments chimiquement très actifs, tels que les halogènes, la décharge sans électrodes est d'un emploi tout indiqué, puisque on évite ainsi l'attaque du métal des électrodes. Un nouvel avantage vient s'ajouter au précédent si l'on se propose de mesurer les effets Zeeman des raies de ces éléments; il est possible de placer le tube à décharge, auquel on donne ici la forme générale d'un tube de Plücker, *transversalement au champ magnétique*, alors qu'avec les décharges ordinaires on n'obtient en général des décompositions correctes qu'avec des tubes placés parallèlement au champ. La raison en est qu'avec des ondes suffisamment courtes, les causes qui déforment les trajectoires électroniques dans le champ magnétique sont fortement atténuées, car les élongations et les vitesses des électrons dans le sens radial deviennent périodiques et restent très faibles. Il est d'ailleurs possible de vérifier expérimentalement la correction des décompositions obtenues. C'est ce que nous avons fait en mélangeant au gaz étudié un peu d'argon ou de mercure: les résultats sont bien conformes à ceux que l'on avait obtenus par la méthode classique (18)

Dans un travail récent (19) Lacroute a pu, en employant ce montage transversal en haute fréquence, faire une étude approfondie de l'effet Zeeman pour les raies d'arc et les raies d'étincelle du brome et l'iode. Ce travail a permis, pour la première fois, de donner une classification des principales raies de Br II et de I II. La méthode est susceptibles de bien d'autres applications du même genre.

IV. *Spectres continus.* Quand la densité de la vapeur excitée devient suffisante, la décharge oscillante peut conduire, comme les autres types de décharge, à des spectres continus. Dès nos premières recherches sur le mercure, nous avions constaté que les raies renflées au centre, qui sont généralement des raies d'arc, peuvent prendre dans la région médiane, des largeurs de plusieurs dizaines d'angströms, formant ainsi des ailettes dégradées qui vont se perdre dans un fond continu. L'intensité de ce fond augmente considérablement quand on choisit des conditions favorables de température et de pression, et la partie centrale des clichés présente alors un véritable spectre continu.

Une remarque importante, faite d'abord sur le spectre du cadmium par Esclangon (7) est la suivante. A côté des raies renflées qui viennent *se fondre* dans leur partie centrale avec le spectre continu, il y a d'autres raies qui *traversent* le spectre continu sans se

raccorder à lui: si les premières sont des raies d'arc, les autres sont des raies d'étincelle. Balasse a fait de cette remarque une étude approfondie (9), et reconnu qu'à chaque étage d'excitation correspond ainsi un spectre continu qui se raccorde aux raies qui appartiennent à cet étage sans présenter de relation avec les raies d'excitation différente.

Les spectres continus obtenus en haute fréquence ont également fait l'objet des recherches de Volkringer (20) dans le cas du mercure et du zinc et de Balasse dans les cas de l'iode, des métaux alcalins, etc. (21). Certain de ces spectres sont des spectres moléculaires.

V. *Spectres ultraviolets extrêmes.* La décharge oscillante dans un tube sans électrodes constitue une source très favorable pour l'étude de l'ultraviolet extrême. On sait que la plupart des progrès accomplis depuis dix ans dans l'exploration du domaine des ondes lumineuses les plus courtes ont été réalisés par l'emploi systématique des étincelles très courtes jaillissant dans le vide complet („hot sparks" de Millikan). Cette source présente cependant de graves inconvénients: les dégagements gazeux importants qui sont provoqués par les étincelles obligent à ralentir beaucoup leur rythme, et par suite à allonger les durées de pose; de plus la petitesse extrême des étincelles oblige à retoucher constamment leur réglage si l'on veut couvrir convenablement la partie utile du réseau. Ces deux difficultés sont complètement évitées par l'emploi de la décharge de haute fréquence sous la forme que nous préconisons. Le tube cylindrique à décharge est fixé directement sur le porte-fente, et comme son diamètre est de 3 cm. environ, le diamètre angulaire de la source est largement suffisant pour couvrir constamment le réseau. D'autre part le dégagement de chaleur est bien moindre qu'avec l'„étincelle chaude" et il est possible de faire des poses ininterrompues de plusieurs dizaines de minutes. Le très grand éclat de la source permet même, en général, de réduire les durées de pose à moins de dix minutes.

La seule précaution à prendre est d'utiliser un tube assez long pour qu'il soit possible de le refoidir efficacement entre la région illuminée et la fente du spectrographe: on condense ainsi toutes les vapeurs avant qu'elles ne puissent parvenir dans l'appareil, ce qui permet de maintenir dans celui-ci un vide pratiquement parfait. Nous avons récemment obtenu par ce procédé les spectres ultraviolets extrêmes

du zinc, du cadmium et du mercure. entre 1300 et 200 angströms. Leur description détaillée sera donnée ailleurs. Contentons- nous ici de signaler que, dans le cas du mercure, la volatilité relativement grande du métal oblige à prendre des précautions particulières; la principale consiste à intercaler entre la décharge et le spectrographe un réfrigérant à air liquide de construction spéciale, qui refroidit très énergiquement le tube sur une longueur de 15 centimètres, et permet, en tout état de cause, de maintenir un vide excellent en dehors de la région illuminée. Le même procédé sera appliqué prochaînement à d'autre éléments assez volatils dont l'émission est encore imparfaitement connue dans l'ultraviolet extréme. Ainsi se trouve élargi le champ d'application qui s'offre à la méthode de la dècharge oscillante, et qui semble couvrir dès à présent la plupart des problèmes de spectroscopie moderne.

Reçu: 24 Nov. 1934

BIBLIOGRAPHIE

Léon et Eugène Bloch, Journ. de Phys. 4, p. 333, 1923.
L. Bloch, E. Bloch et G. Déjardin, Ann. de Phys. 2, p. 462, 1924; Journ. de Phys. 7, p. 129, 1926.
De Bruin, Zeitschr. für Phys. 44, p. 157, 1927; 46, p. 856, 1918; 48, p. 62, 1928; 51, p. 108, 1928.
De Bruin et Bakker, Zeitschr. für Phys. 69, p. 19 et 36, 1931.
Bakker, de Bruin et Zeeman, Zeitschr. für Phys. 51, p. 114, 1928.
4. Léon et Eugène Bloch, Ann. de Phys. 12, p. 5, 1929; 13, p. 33, 1930.
5. Léon et Eugène Bloch, Ann. de Phys. 8, p. 397, 1927; 9, p. 55, 1928; 11, p. 147, 1929.
6. Déjardin, Comptes Rendus, 185, p. 1453, 1927; Trans. of Canada, 1932.
7. Esclangon, Journ. de Phys. 7, p. 52, 1926.
8. Léon et Eugène Bloch, Journ. de Phys. 5, p. 289, 1934.
9. Ballasse, Thèse de Bruxelles, 1927.
10. Laffay, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1925.
11. Déjardin, Ann. de Phys. 8, p. 424, 1927.
12. Ricard, Thèse de Lyon, 1933.
13. Esclangon, Ann. de Phys. I, p. 267, 1934.
14. Fabre, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1933.
15. Balasse, Bulletin de la Classe des Sciences, 15, p. 913, 1929.
16. Bogros et Esclangon, Comptes Rendus, 195, p. 368, 1929; voir aussi référence 13.
17. Ponte, Comptes Rendus, 187, p. 37, 1928.
18. L. Bloch, E. Bloch, Esclangon et Lacroute, Comptes Rendus, 194, p. 1117, 1931.
19. Lacroute, Thèse de Paris, 1934.
20. Volkringer, Ann. de Phys. 14, p. 15, 1930.
21. Balasse, Journ. de Phys. 7, p. 304, 1934.

AN EXPERIMENT ON THE ACTION OF FOREIGN GASES IN PROMOTING THE FORMATION OF ACTIVE NITROGEN

by LORD RAYLEIGH, Chelmsford

It is known from earlier work that active nitrogen is not readily obtained from nitrogen which is quite free from admixtures. A summary of the earlier literature, and further contributions, will be found in *Proc. Roy. Soc.* Vol. 91, p. 303, 1915. The general method of experimenting was to purify the nitrogen by heating it in a flask of 4 litres capacity with the liquid alloy of sodium and potassium, and then to lead it through a condensed discharge at 6 mm. pressure. The purified gas gave little of the yellow afterglow characteristic of active nitrogen. When however very small admixtures of other gases of the order of 1/1000th part or less were admitted before the gas had passed through the discharge, the yellow glow appeared as usual. The following were tried: H_2S, H_2O, CO_2, CO, C_2H_2, C_2H_4, CH_4, O_2, He, Cl_2, H_2, A, He, N_2. These were judged to be effective approximately in the order stated. Hydrogen had little effect. The inert gases and, of course, nitrogen had none that could be observed.

It was always assumed in this early work that the function of the added gas, whatever that function might be, was exercised while the nitrogen was *in the discharge*; or, in other words, that the added gas was in some way necessary in order to modify the discharge conditions under which active nitrogen was produced. Later, it was felt that this assumption required verification, and special experiments were made for the purpose. These experiments weie considered to verify it completely, but they remained unpublished, chiefly because after all they only confirmed what I had always assumed, but partly also because my attention was drawn to other matters, which hindered any further development. Since however they were to the best of my judgment well and carefully made, and are not altogether in agreement with some later work of others, I am glad to take the

opportunity of publishing them as a small contribution to the collection in honour of Professor Z e e m a n.

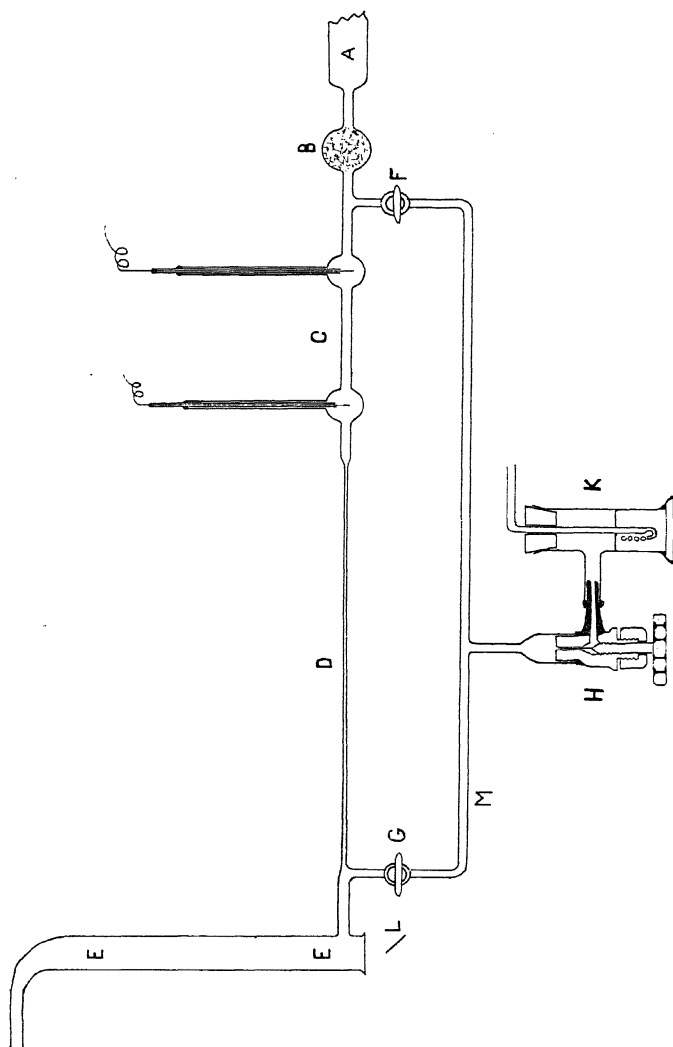



Fig. 1.

The problem proposed was to determine by experiment whether, given a stream of highly purified nitrogen passing through a condensed discharge, the capacity to give an afterglow could be conferred upon it by adding an impurity after it had passed through the discharge. Since the addition is known to act in this way if added upstream [1]) of the discharge, the experiment resolves itself into transferring the tributary stream an entrance upstream of the existing discharge to a position downstream of it.

Only one impurity was used in the experiments, namely oxygen in the form of atmospheric air. The reason for this selection was its obvious convenience, and the fact that it is not adsorbed to glass surfaces to the same extent as the more easily condensed gases.

The nitrogen used was taken from a commercial cylinder, and stored over water. This last is not altogether a desirable proceeding, but was adopted because of the inconveniences of working direct from the high pressure supply. The gas was passed from the gas holder over phosphorus pentoside, and then to a reducing valve, where the pressure was reduced to about 6 mm. It then passed through a glass tube 2.5 cm. diameter and 30 cm. long containing sodium, and heated in an oven to 450°C. This tube is shown at A in the figure. The nitrogen passes through a filter of glass wool B, and then to the discharge tube C, when the usual condensed discharge used for the production of active nitrogen was passing. It then passes through a long narrow glass tube D 30 cm. long and 2 mm. diameter, to the observation tube E. The observation tube is viewed end on. For convenience it is represented *in* the plane of the diagram, but in fact its length is *at right angles* to the plane of the diagram. After traversing this tube the stream of gas passes to the air pump.

So much for the main nitrogen gas stream. A tributary stream of air can be introduced either upstream or downstream of the discharge tube, by the alternative use of the stopcocks F and G, one of which was fully open, and the other shut. This tributary air stream was very small in volume compared with the main nitrogen stream. The regulating valve H was adjusted once for all by trial to produce the desired effect, and then left untouched. The constancy of the stream was checked by the rate of passage through the small water bubbler K,

---

1) This expression is convenient. For the benefit of non-English readers, it may be explained that the analogy is to a river. Upstream means nearer the source, downstream further from it.

which passed two small bubbles of air per second. This bubbler made the admitted air moist, but ,for the question at issue, this was deemed unimportant.The long narrow tube between the downstream entrance and the discharge tube was designed to prevent any possible access of air to the latter, due to pulsation when the individual discharges passed.

To estimate the intensity of the afterglow in the tube E, a small mirror was arranged to reflect to the observer's eye a diffused luminous field from an auxiliary lamp, which was thus seen in juxtaposition to the afterglow in the tube, and could be compared photometrically with it by any suitable reducing device. A neutral wedge was used for the purpose. This comparison field was made of the desired yellow tint by means of a colour filter.

At the beginning of an experiment the air tributary was introduced downstream of the discharge tube, through the stopcock G. After a prolonged run, the afterglow was got down to a small intensity though in these particular experiments I did not succeed in getting it down to the vanishing point. The comparison field was then adjusted to photometric equality. When all was ready, the tributary air stream was changed over, by closing the stopcock G, and opening F. The afterglow began to brighten up immediately and in half a minute it had gained its full intensity, which was from five to ten times greater than before the change.

On changing the tributary to the downstream position again the intensity slowly fell off but took about fifteen minutes to recover its original low value.

In a series of experiments carried out continuously on one day the glow was restored three separate times by changing the tributary stream to the upstream position.

On the next day, when there was a better approach to complete extinction, the restoration was carried out twice.

The experimental result is therefore quite clear and definite. It seems to leave no doubt that the impurity is only effective in producing the afterglow when it is present along with nitrogen in the discharge tube itself. Introducing oxygen e.g. into the nitrogen after the discharge is over has no effect, or at all events none of comparable magnitude.

On reviewing this experiment sixteen years after it was made, I should be disposed to recommend to anyone who may repeat it that

they should embody besides the two alternative entrances for the tributary stream, the third alternative of suppressing the tributary stream altogether.

Both stopcocks *F* and *G* would be shut, but it would not be desirable to stop the stream of air through the regulating valve and the bubbler; it should rather be drawn off through a supplementary air pump, attached by a side stopcock attached at *M*. In this way we should avoid disturbing the adjustment of the screw valve, or allowing air to accumulate in the dead space.

The quick gain of intensity (2 minutes) when the tributary was moved to the upstream position was in very marked contrast to the slow loss of intensity (15 minutes) when the reverse change was made. It seems difficult to explain this by the time taken to wash out residual gas from the small dead spaces of the apparatus, as for instance the side entrance to the stopcock *F*. It rather confirms the suggestion made by Lewis that absorption of gas on the glass walls is in some way involved.

Terling Place, Chelmsford, England.

Received: 5 Jan. 1935 January 1st, 1935.

BEITRÄGE ZUR MATHEMATISCHEN THEORIE DER DIRAC'SCHEN MATRIZEN

von W. PAULI (Zürich)

§ 1. *Einleitung.* Es ist der Zweck der vorliegenden Mitteilung, einige Lücken auszufüllen, die in den Beweisen von Sätzen zurückgeblieben sind, welche das aus den D i r a c'schen Matrizes γ^μ ($\mu = 1$ bis 4) mit den Relationen

$$\tfrac{1}{2}(\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu) = \delta_{\mu\nu} \, . \, I \tag{1}$$

($\delta_{\mu\nu} = 0$ für $\mu \neq \nu$, 1 für $\mu = \nu$; $I =$ Einheitsmatrix) gebildete hyperkomplexe Zahlsystem betreffen. Letzteres ist bekanntlich aufgebaut aus den 16 Grössen

$$I, \; \gamma^\mu, \; \gamma^{[\mu\nu]}, \; \gamma^{[\lambda\mu\nu]}, \; \gamma^5 \tag{2}$$

worin $\gamma^{[\mu\nu]}$ und $\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ in allen angeschriebenen Indizes antisymmetrisch und durch

$$\gamma^{[\mu\nu]} = (i\gamma^2\gamma^3, i\gamma^3\gamma^1, i\gamma^1\gamma^2; i\gamma^1\gamma^4, i\gamma^2\gamma^4, i\gamma^3\gamma^4) \tag{3a}$$

$$\gamma^{[\lambda\mu\nu]} = (i\gamma^2\gamma^3\gamma^4, i\gamma^3\gamma^1\gamma^4, i\gamma^1\gamma^2\gamma^4, i\gamma^1\gamma^2\gamma^3) \tag{3b}$$

definiert sind, während

$$\gamma^5 = \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4 \tag{3c}$$

gesetzt ist. Die Faktoren i sind hinzugefügt, damit

$$(\gamma^{[\mu\nu]})^2 = + I, \;\; (\gamma^{[\lambda\mu\nu]})^2 = + I$$

gilt. Bezeichnen wir die 16 Grössen (2) auch mit γ^A, wobei hier und im Folgenden grosse lateinische Indizes von 1 bis 16 laufen, so gilt dann für jede der 16 Grössen γ^A

$$(\gamma^A)^2 = I \tag{4}$$

Bezüglich dieses hyperkomplexen Zahlsystems gilt, wie aus allgemeinen algebraischen Sätzen folgt [1]), das folgende

Theorem I. *Sind* γ^μ *und* γ'^μ *zwei vierreihige Matrixsysteme, welche beide dieselben Relationen* (1) *erfüllen, so gibt es stets eine Matrix* S *(mit nicht verschwindender Determinante), so dass*

$$\gamma'^\mu = S\gamma^\mu S^{-1} \tag{5}$$

Es soll hier zunächst ein elementarer Beweis für dieses Theorem ohne numerische Spezialisierung der γ^μ gegeben werden, der auf einer Methode von J. Schur [2]) fusst. Diese führt uns im folgenden § 2 zur Identität

$$\sum_{A=1}^{16} \gamma^A_{\rho\sigma}\, \gamma^A_{\bar\rho\bar\sigma} = 4\, \delta_{\bar\rho\sigma}\, \delta_{\rho\bar\sigma}, \tag{I}$$

die auch unabhängig von dem genannten Theorem von Interesse ist.

Bildet man nämlich [3]) mit

$$\psi^\dagger = i\psi^* \gamma^4,\ \alpha^\kappa = i\gamma^4 \gamma^\kappa,\ \alpha^4 = \gamma^4 \tag{6}$$

(wobei hier und im Folgenden stets die kleinen lateinischen Indizes den räumlichen Koordinaten entsprechend von 1 bis 3 laufen) aus den 16 Grössen γ^A den Skalar

$$\Omega_1 = -i\psi^\dagger \psi = \psi^* \alpha^4 \psi, \tag{7a}$$

den Pseudoskalar

$$\Omega_2 = \psi^\dagger \gamma^5 \psi = \psi^* \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \alpha^4 \psi, \tag{7b}$$

den Vierervektor

$$s_\mu = \psi^\dagger \gamma^\mu \psi;\ (s_0 = -is_4 = \psi^* \psi,\ s_\kappa = \psi^* \alpha^\kappa \psi), \tag{7c}$$

den schiefsymmetrischen Tensor

$$M_{\mu\nu} = -i\psi^\dagger\gamma^{[\mu\nu]}\psi\,;\,(M_{[i\kappa]} = \psi^* i\alpha^i\alpha^\kappa\alpha^4\psi\,;\,M_{\kappa 0} = -iM_{\kappa 4} = -\psi^* i\alpha^\kappa\alpha^4\psi) \tag{7d}$$

und den Raumvektor (dual zu Vierervektor)

$$s_{[\lambda\mu\nu]} = \hat{s}_\kappa = \psi^\dagger\gamma^{[\lambda\mu\nu]}\psi\,;\,(s_{[i\kappa 0]} = -is_{[i\kappa 4]} = \psi^* i\alpha^i\alpha^\kappa\psi,\ s_{[123]} = \psi^* i\,\alpha^1\alpha^2\alpha^3\psi) \tag{7e}$$

---

1) Vgl. hier B. L. van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin 1932, inbes. S. 55.

2) I. Schur, Berl. Ber., math.-phys. Klasse, 1905, S. 406.

3) Vgl. Literaturangaben in Handbuch d. Physik, Bd. 24, Referat W. Pauli, S. 222, Anm. [2]). Ferner L. de Broglie, L'électron magnétique, Paris 1934, insbesondere: S. 161, Gl. (14); S. 189, Gl. (14); S. 220, Gl. (24); S. 221, Gl. (28).

so bestehen zwischen diesen folgende quadratische Identitäten:

$$-\sum s_\mu^2 \equiv s_0^2 - \sum s_\kappa^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2, \tag{8a}$$

$$\sum_{[\mu\nu]} M_{[\mu\nu]}^2 \equiv \sum_{[i\kappa]} M_{[i\kappa]}^2 - \sum_\kappa M_{\kappa 0}^2 = \Omega_1^2 - \Omega_2^2 \tag{8b}$$

$$-\frac{i}{2} \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} \ddot{M}_{\mu\nu} \equiv M_{23} M_{10} + M_{31} M_{20} + M_{12} M_{30} = \Omega_1 \Omega_2 \tag{8c}$$

$$\sum_{[\lambda\mu\nu]} s_{[\lambda\mu\nu]}^2 \equiv s_{[123]}^2 - \sum_{[i\kappa]} s_{[i\kappa 0]}^2 = -(\Omega_1^2 + \Omega_2^2) \tag{8d}$$

$$\sum s_\kappa s_{[\lambda\mu\nu]} \equiv \sum_\mu s_\mu \hat{s}_\mu \equiv s_0 \hat{s}_0 - \sum_k s_k \hat{s}_k = 0 \tag{8e}$$

Während es bisher nicht gelungen war, diese Identitäten ohne numerische Spezialisierung der Matrizen γ^μ abzuleiten, wird dies in der vorliegenden Note erreicht, indem gezeigt wird (§§ 3 und 4) *dass sich, ausgehend von der Identität* (*I*), *die Identitäten* (8*a*) *bis* (8*e*) *durch einfache Transformationen gewinnen lassen.*

§ 2. *Beweis des Theorems I.* Wir beginnen mit einigen leicht zu beweisenden elementaren-Satzen über das System der γ^A, die direkt aus den Relationen (1) folgen.

Satz 1. Durch Multiplikation zweier Grössen γ^A und γ^B erhält man bis auf einen mit ε_{AB} bezeichneten Zahlfaktor (der die Weite ± 1, $\pm i$ annehmen kann) eine einzige dritte Grösse γ^C;

$$\gamma^A \gamma^B = \varepsilon_{AB} \gamma^C \tag{9}$$

und es ist γ^C nur dann gleich der Einheit I, wenn speziell $\gamma^B = \gamma^A$ ist. Durchläuft ferner bei festem γ^A die Grösse γ^B das ganze System, so durchläuft auch γ^C das ganze System.

Letzteres ergibt sich daraus, dass bei festem γ^A die 16 Grössen $\gamma^A\gamma^B$ alle voneinander verschieden sind, da aus $\gamma^A\gamma^B = \gamma^A\gamma^{B'}$ wegen (4) $\gamma^B = \gamma^{B'}$ und $I = \gamma^B\gamma^{B'}$ folgt.

Satz 2. Werden die Grössen γ^μ und entsprechend auch die übrigen γ^A durch Matrizes dargestellt, so verschwindet die Spur aller γ^A, ausgenommen die der Einheitsmatrix I.

Es ist z.B. $\frac{1}{2}(-\gamma^2 . \gamma^1\gamma^2 + \gamma^1\gamma^2 . \gamma^2) = \gamma^1$. Wegen der Kommutativität der Spur folgt daraus Spur $\gamma^1 = 0$. Ebenso folgt Spur $\gamma^\mu = 0$, Spur $\gamma^5 = 0$.

Ferner folgt aus $\gamma^1\gamma^2 = -\gamma^2\gamma^1$ direkt Spur $\gamma^{[12]} = 0$, ebenso aus $\gamma^4\gamma^5 = -\gamma^5\gamma^4$ Spur $\gamma^4\gamma^5 =$ Spur $\gamma^{[123]} = 0$. Ebenso allgemein Spur $\gamma^{[\mu\nu]} = 0$, Spur $\gamma^{[\lambda\mu\nu]} = 0$.

Daraus folgt, das keine der Matrices γ^A, ausgenommen eben die Einheit I selbst, durch ein Multiplum der Einheitsmatrix dargestellt sein kann und weiter, dass zwei verschiedene γ^A, γ^B nicht durch dieselbe Matrix dargestellt sein können. Letzteres weil aus $\gamma^A = \gamma^B$, $I = \gamma^A\gamma^B = \varepsilon_{AB} \cdot \gamma^C$ folgen würde.

Satz 3. Die 16 Matrizes γ^A sind voneinander linear unabhängig. Das heisst aus

$$\sum_A C_A \gamma^A = 0$$

mit gewöhnlichen Zahlen C_A folgt das Verschwinden aller C_A:

$$\sum_A C_A \gamma^A = 0 \rightarrow C_A = 0 \tag{10}$$

Multipliziert man nämlich (10) mit einem speziellen γ_B, so folgt

$$C_B + \Sigma' C_{BA} \varepsilon_{BA} \gamma^C = 0,$$

wobei unter der Summe Σ' die Einheitsmatrix nicht vorkommt. Durch Spurbildung folgt $C_B = 0$, also das Verschwinden aller C_A, da C_B willkürlich gewählt war.

Der Satz 3 wird im Folgenden eine wesentliche Rolle spielen. Aus ihm folgt

Satz 4. Es ist unmöglich, das System der γ^A durch Matrizes mit weniger als vier Zeilen darzustellen. Da es ferner 16 linear unabhängige vierreihige Matrices gibt, kann durch eine vierreihige Darstellung der γ_A (deren Existenz hier als bekannt vorausgesetzt wird) jede vierreihige Matrix F mit Hilfe geeignet gewählter gewöhnlicher Zahlen C_A dargestellt werden:

$$F = \Sigma C_A \gamma^A \tag{11}$$

Satz 5. Für alle γ^A und die vier γ^μ ist stets

$$\gamma^\mu \gamma^A \gamma^\mu = \pm \gamma^A \tag{12}$$

und für ein vorgegebenen von der Einheit I verschiedenen γ^A gibt es stets mindestens ein γ^μ, so dass

$$\gamma^\mu \gamma^A \gamma^\mu = -\gamma^A \text{ oder } \gamma^\mu \gamma^A = -\gamma^A \gamma^\mu \tag{12a}$$

Was die letztere Behauptung betrifft, so ist z.B.

$$\gamma^1 \cdot \gamma^{[12]} \gamma^1 = -\gamma^{[12]}; \; \gamma^4 \cdot \gamma^{[123]} \cdot \gamma^4 = -\gamma^{[123]}, \text{ etc.}$$

Wir wollen nun der Einfachheit halber die die γ^A darstellenden Matrices als vierreihig voraussetzen. Dann gilt weiter

Satz 6. Kommutiert eine vierreihige Matrix F mit den vier γ^μ der (vierreihigen) Darstellung (und deshalb mit allen γ^A), so ist sie ein Multiplum der Einheitsmatrix:

Aus

$$F\gamma^\mu = \gamma^\mu F \text{ für alle } \mu \text{ folgt } F = c \,.\, I \tag{13}$$

Stellen wir in der Tat F nach Satz 4 in der Form

$$F = \Sigma\, C_A \gamma^A$$

dar und wählen wir ein beliebig vorgegebenes nur von der Einheit I verschiedenes γ^B und nach Satz 5 ein γ^μ sodass $\gamma^\mu \gamma^B = -\gamma^B \gamma^\mu$, so folgt gemäss (10) sofort $C_B = 0$, also $C_A = 0$ für alle 15 von der Einheit verschiedenen γ_A.

Wir können nun an den eigentlichen Beweis des Theorems I gehen. Aus

$$\gamma^A \gamma^B = \varepsilon_{AB} \gamma^C \tag{9}$$

folgt gemäss (4)

$$\gamma^B = \varepsilon_{AB} \gamma^A \gamma^C,$$

und durch Bildung der Reziproken

$$\gamma^B = \frac{1}{\varepsilon_{AB}} \gamma^C \gamma^A,$$

$$\gamma^C \gamma^A = \varepsilon_{AB} \gamma^B \tag{9a}$$

Ist nun γ'^A eine zweite vierreihige Darstellung des Systems so gilt ebenfalls

$$\gamma'^A \gamma'^B = \varepsilon_{AB} \gamma'^C \tag{9'}$$

da sowohl (9) als auch (9*a*) allein aus (1) folgen.

Nun bilden wir mit einer zunächst beliebigen Matrix F die Matrix

$$\sum_{B=1}^{16} \gamma'^B F \gamma^B = S \tag{14}$$

und beweisen von dieser die für alle A gültige Relation

$$\gamma'^A S = S\gamma^A \tag{15}$$

Zunächst ist nach (9′)

$$\gamma'^A S = \sum \varepsilon_{AB} \gamma'^C F \gamma^B$$

worin C zu B (bei festem A) eineindeutig zugeordnet ist. Aus dem letzteren Grunde kann man (14) durch blosse Änderung der Summationsbuchstaben auch schreiben

$$S = \sum_C \gamma'^C F \gamma^C$$

und nun wird nach (9a)

$$S\gamma^A = \sum_C \gamma'^C F \varepsilon_{AB} \gamma^B = \sum_B \varepsilon_{AB} \gamma'^C F \gamma^B$$

womit (15) bewiesen ist.

Die Relation (15) wäre bereits mit der Aussage (5) des Theorems I gleichbedeutend, wenn noch bewiesen wäre, dass durch geeignete Wahl von F stets erreicht werden kann, dass $S \neq 0$ und überdies Det $S \neq 0$. Zunächst ist leicht zu sehen, dass S nicht identisch in F verschwinden kann. Sind $\gamma^A_{\rho\sigma}$ die Matrixelemente von γ^A, so wäre dies nämlich gleichbedeutend mit

$$\sum_A \gamma'^A_{\rho\sigma} \gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 0$$

was wegen der linearen Unabhängigkeit der γ^A (Satz 3) und der Tatsache, dass nicht alle $\gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}}$ identisch Null sind, unmöglich ist.

Man könnte hier nun auf Grund eines Lemmas von Schur [1]) weiter schliessen, dass wenn $S \neq 0$, Det $S = 0$ wäre, man aus den γ^A Matrices mit weniger als vier Zeilen konstruieren könnte, die ebenfalls die Relationen (1) erfüllen würden, was nach Satz 3 unmöglich ist. Unabhängig von dem Schur'schen Lemma kann man so weiter schliessen. Man vertausche die Rollen von γ^A und γ'^A und bilde

$$T = \sum_A \gamma^A G \gamma'^A. \tag{14'}$$

Dann gilt

$$\gamma^A T = T \gamma'^A \tag{15'}$$

1) Vgl. B. L. van der Waerden, l.c., S. 47.

was mit (15) kombiniert

$$\gamma^A TS = T\gamma'^A S = TS\gamma^A$$

also nach Satz 6

$$TS = c\,.\,I \tag{16}$$

zur Folge hat. Nun denke man sich G in (14′) so gewählt, dass $T \neq 0$. Wäre dann für alle F

$$TS = 0,$$

so müsste gelten

$$\sum_A T_{\tau\rho}\,\gamma'^A_{\rho\sigma}\,\gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 0,$$

also wegen der linearen Unabhängigkeit der $\gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}}$ [Satz 3]

$$T_{\rho\sigma}\,\gamma^A_{\rho\sigma} = 0 \text{ d.h. } T\gamma^A = 0 \text{ für alle } A.$$

Dies widerspricht der Voraussetzung, da für $\gamma^A = I$ sicher $T\gamma^A = T \neq 0$ ist. Also kann man bei festem $T \neq 0$, sicher F so wählen, dass auch

$$TS \neq 0,$$

Dann folgt aber aus (16)

$$TS = c\,.\,I \text{ mit } c \neq 0,$$

und

$$\text{Det } S \neq 0,\ S^{-1} = \frac{1}{c}\,T.$$

Damit ist das Theorem I bewiesen.

Wir wollen nun (14), (15) speziell anwenden für $\gamma'^A = \gamma^A$.

Aus

$$\gamma^A S = S\gamma^A$$

folgt nach Satz 6

$$S = c\,.\,I,$$

also muss für alle F gelten

$$\sum_A \gamma^A F \gamma^A = c\,.\,I$$

Dies ist aber gleichbedeutend mit

$$\sum_A \gamma^A_{\rho\sigma} \gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = c_{\bar{\rho}\sigma} \delta_{\rho\bar{\sigma}}.$$

Zur Bestimmung von $c_{\bar{\rho}\sigma}$ setzen wir $\rho = \bar{\sigma}$ und summieren über ρ. Die linkeSeite wird dann noch (4)

$$\sum_A \sum_\rho \gamma^A_{\bar{\rho}\rho} \gamma^A_{\rho\sigma} = \sum_A (\gamma^A)^2_{\bar{\rho}\sigma} = 16\, \delta_{\bar{\rho}\sigma},$$

die rechte Seite wird $4c_{\bar{\rho}\sigma}$, also folgt

$$c_{\bar{\rho}\sigma} = 4\, \delta_{\bar{\rho}\sigma}$$

und

$$\sum_A \gamma^A_{\rho\sigma} \gamma^A_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 4\, \delta_{\bar{\rho}\sigma}\, \delta_{\rho\bar{\sigma}} \tag{I}$$

was mit der oben angegebenen Identität (I) übereinstimmt.

Wir haben uns hier der Einfachheit halber auf vierreihige Darstellungen der γ^A beschränkt und bewiesen, dass diese alle äquivalent sind. Man kann mit derselben Methode auch beweisen, dass die mehr als vierreihigen Darstellungen des Systems alle reduzibel sind.

§ 3. *Herleitung weiterer Identitäten.* Wir schreiben zunächst (I) ausführlicher in der Form

$$\delta_{\rho\sigma}\, \delta_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \gamma^5_{\rho\sigma} \gamma^5_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \sum_\mu \gamma^\mu_{\rho\sigma} \gamma^\mu_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \sum_{[\mu\nu]} \gamma^{[\mu\nu]}_{\rho\sigma} \gamma^{[\mu\nu]}_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \\ + \sum_{[\lambda\mu\nu]} \gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\rho\sigma} \gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 4\, \delta_{\bar{\rho}\sigma}\, \delta_{\rho\bar{\sigma}} \tag{17}$$

Wenn wir diese Identität mit den beliebigen Grössen $\psi^\dagger_\rho\, \varphi^\dagger_{\bar{\rho}}\, \psi_\sigma\, \varphi_{\bar{\sigma}}$ multiplizieren und über gleiche Indizes summieren, erhalten wir bereits eine Identität vom Typus der in § 1 angeschriebenen Identitäten, nämlich

$$-\Omega_1 \Omega'_1 + \Omega_2 \Omega'_2 + \sum_\mu s_\mu s'_\mu - \sum_{[\mu\nu]} M_{[\mu\nu]} M'_{[\mu\nu]} + \sum_{[\lambda\mu\nu]} s_{[\lambda\mu\nu]} s'_{[\lambda\mu\nu]} = \\ = 4(\varphi^\dagger \psi) \,.\, (\psi^\dagger \varphi) \tag{18}$$

Hierin sind die Definitionen (7*a*) bis (7*c*) benützt und es sind mit einem Strich diejenigen Grössen bezeichnet, die aus den entsprechenden Grössen ohne Strich durch Substitution von $\varphi^\dagger$ und φ an Stelle von $\psi^\dagger$ und ψ entstehen. Bemerkt sei noch, dass im Folgenden der Zusammenhang (6) zwischen $\psi^\dagger$ (bezw. $\varphi^\dagger$) und dem konjugiert kom-

plexen ψ^* (bezw. φ^*) von ψ (bezw. φ), der für den Reellitätscharakter der Grössen Ω_1, Ω_2, s_μ, etc. ausschlaggebend ist, ebensowenig benützt wird wie die Hermitizität der Matrizes γ^μ. Die Identitäten bleiben richtig, wenn $\psi^\dagger$ (bezw. $\varphi^\dagger$) als beliebige von ψ (bezw. φ) gänzlich unabhängige Grössen aufgefasst werden.

Durch die Spezialisierung $\varphi^\dagger = \psi^\dagger$ und $\varphi = \psi$ ergibt sich aus (18)

$$-\Omega_1^2 + \Omega_2^2 + \Sigma s_\mu^2 - \sum_{[\mu\nu]} M^2_{[\mu\nu]} + \sum_{[\lambda\mu\nu]} s^2_{[\lambda\mu\nu]} = -4\,\Omega_1^2 \qquad (18a)$$

Diese Identität ist eine Folge der Identitäten (8*a*), (8*b*), (8*d*), sagt aber offenbar weniger aus als letztere.

Um weiterzukommen multiplizieren wir in (17) die zweiten Matrizen γ^A von links und rechts mit γ^5; oder genauer ausgedruckt, man ersetzte erst $\bar\rho$, $\bar\sigma$ durch $\bar{\bar\rho}$, $\bar{\bar\sigma}$ multipliziere mit $\gamma^5_{\bar\rho\bar{\bar\rho}}\,\gamma^5_{\bar\sigma\bar{\bar\sigma}}$ und summiere über $\bar{\bar\rho}$, $\bar{\bar\sigma}$. Da die γ^μ und $\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ mit γ^5 anticommutieren, die übrigen Matrizes aber mit γ^5 commutieren, wechseln hiebei die Terme mit γ^μ und $\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ ihr Vorzeichen und man erhält

$$\delta_{\rho\sigma}\,\delta_{\bar\rho\bar\sigma} + \gamma^5_{\rho\sigma}\,\gamma^5_{\bar\rho\bar\sigma} - \Sigma\,\gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\gamma^\mu_{\bar\rho\bar\sigma} + \sum_{[\mu\nu]}\gamma^{[\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\mu\nu]}_{\bar\rho\bar\sigma} - \sum_{[\lambda\mu\nu]}\gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\bar\rho\bar\sigma} =$$
$$= 4\,\gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma} \qquad (19)$$

was mit (15) kombiniert gibt

$$\delta_{\rho\sigma}\,\delta_{\bar\rho\bar\sigma} + \gamma^5_{\rho\sigma}\,\gamma^5_{\bar\rho\bar\sigma} + \sum_{[\mu\nu]}\gamma^{[\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\mu\nu]}_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\delta_{\bar\rho\sigma}\,\delta_{\rho\bar\sigma} + \gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma}) \qquad (20)$$

$$\sum_{\mu}\gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\gamma^\mu_{\bar\rho\bar\sigma} + \sum_{[\lambda\mu\nu]}\gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\delta_{\bar\rho\sigma}\,\delta_{\rho\bar\sigma} - \gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma}) \qquad (21)$$

Mit $\psi^\dagger_\rho\,\varphi^\dagger_{\bar\rho}\,\psi_\sigma\,\varphi_{\bar\sigma}$ multipliziert und über ρ, $\bar\rho$, σ, $\bar\sigma$ summiert gibt dies

$$-\Omega_1\Omega_1' + \Omega_2\Omega_2' - \sum_{[\mu\nu]} M_{[\mu\nu]}M'_{[\mu\nu]} = 2[(\varphi^\dagger\psi)\,.\,(\psi^\dagger\varphi) + (\varphi^\dagger\gamma^5\psi)\,.\,(\psi^\dagger\gamma^5\varphi)] \qquad (22)$$

$$\sum_{\mu} s_\mu\,s_\mu' + \sum_{[\lambda\mu\nu]} s_{[\lambda\mu\nu]}\,s'_{[\lambda\mu\nu]} = 2[(\varphi^\dagger\,\psi)\,.\,(\psi^\dagger\,\varphi) - (\varphi^\dagger\,\gamma^5\,\psi)\,.\,(\psi^\dagger\,\gamma^5\,\varphi)] \qquad (23)$$

Und durch Spezialisierung $\varphi^\dagger = \varphi$, $\psi^\dagger = \psi$

$$\cdot\,\Omega_1^2 \qquad \Omega_2^2 - \sum_{[\mu\nu} M^2_{[\mu\nu]} = 2(-\Omega_1^2 \qquad (22')$$

was bereits mit (8*b*) *übereinstimmt* und

$$\sum_{[\lambda\mu\nu]} s_\mu^2 + \Sigma\; s^2_{[\lambda\mu\nu]} = -2(\Omega_1^2 + \Omega_2^2) \qquad (23')$$

was mit der Differenz aus (8*a*) und (8*d*) übereinstimmt.

Wir bilden nun weiter aus (17) bezw. (I) den Ausdruck

$$\tfrac{1}{2}\sum_A \gamma^A_{\rho\sigma}\,(\gamma^5\,\gamma^A + \gamma^A\,\gamma^5)_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\delta_{\rho\bar\sigma} + \delta_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma})$$

Hiebei werden links die Terme mit γ^μ und $\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ annuliert, weiter ist unter Einführung der zu $\gamma^{[\mu\nu]}$ dualen Grösse $\hat\gamma^{[\mu\nu]}$, die durch

$$\hat\gamma^{[23]} = \gamma^{[14]},\ \hat\gamma^{[31]} = \gamma^{[24]},\ \hat\gamma^{[12]} = \gamma^{[34]}$$

$$\hat\gamma^{14} = \gamma^{[23]},\ \hat\gamma^{[24]} = \gamma^{[31]},\ \hat\gamma^{[34]} = \gamma^{[12]}$$

analog zur Beziehung zwischen $\hat M_{[\mu\nu]}$ und $M_{\mu\nu}$ definiert sind,

$$\tfrac{1}{2}\,(\gamma^5\,\gamma^{[\mu\nu]} + \gamma^{[\mu\nu]}\,\gamma^5) = -\,\hat\gamma^{[\mu\nu]}, \tag{27}$$

Also ergibt sich

$$\delta_{\rho\sigma}\,\gamma^5_{\bar\rho\bar\sigma} + \gamma^5_{\rho\sigma}\,\delta_{\bar\rho\bar\sigma} - \sum_{[\mu\nu]}\gamma^{\mu\nu}_{\rho\sigma}\,\hat\gamma^{[\mu\nu]}_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\delta_{\rho\bar\sigma} + \delta_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma}) \tag{25}$$

was in analoger Weise wie bisher Anlass gibt zu

$$i(\Omega_1\,\Omega_2' + \Omega_2\,\Omega_1') + \sum_{[\mu\nu]} M_{[\mu\nu]}\,\hat M'_{[\mu\nu]} = 2[(\varphi^\dagger\gamma^5\psi)(\psi^\dagger\varphi) + (\varphi^\dagger\psi)(\psi^\dagger\gamma^5\varphi)] \tag{26}$$

Durch Spezialisierung $\varphi^\dagger = \psi^\dagger$, $\varphi = \psi$ folgt hieraus

$$2i\,\Omega_1\,\Omega_2 + \sum_{[\mu\nu[} M_{[\mu\nu]}\,\hat M_{[\mu\nu]} = 4i\Omega_1\,\Omega_2, \tag{26'}$$

$$-\frac{i}{2}\sum_{[\mu\nu]} M_{\mu\nu}\,\hat M_{[\mu\nu]} = \Omega_1\,\Omega_2, \tag{8c}$$

was mit (8*c*) *übereinstimmt.*

Schlieszlich bilden wir noch

$$\tfrac{1}{2}\sum_A \gamma^A_{\rho\sigma}\,(\gamma^5\,\gamma^A - \gamma^A\,\gamma^5)_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\gamma^5_{\rho\sigma}\,\delta_{\rho\bar\sigma} - \delta_{\dot\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma})$$

In diesem Fall bleiben nur die Terme mit γ^μ und $\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ übrig und zwar gilt unter Einführung der Bezeichnung

$$-\,\hat\gamma^1 = \gamma^{[234]},\ -\,\hat\gamma^2 = \gamma^{[314]},\ -\,\hat\gamma^3 = \gamma^{[124[},\ \hat\gamma^4 = \gamma^{[123]}$$

$$\tfrac{1}{2}\,(\gamma^5\,\gamma^\mu - \gamma^\mu\,\gamma^5) = -\,i\hat\gamma^\mu,\ \tfrac{1}{2}\,(\gamma^5\,\hat\gamma^\mu - \hat\gamma^\mu\,\gamma^5) = +\,i\gamma^\mu$$

Also ergibt sich

$$-\,i\sum_\mu \gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\hat\gamma^\mu_{\bar\rho\bar\sigma} + i\sum_\mu \hat\gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\gamma^\mu_{\bar\rho\bar\sigma} = 2(\gamma^5_{\bar\rho\sigma}\,\delta_{\rho\sigma} - \delta_{\bar\rho\sigma}\,\gamma^5_{\rho\bar\sigma}) \tag{27}$$

$$-\,i\sum_\mu s_\mu\,\hat s'_\mu + i\sum_\mu \hat s_\mu\,s'_\mu = 2[(\varphi^\dagger\,\gamma^5\,\psi)\,(\psi^\dagger\,\varphi) - (\varphi^\dagger\,\psi)\,(\psi^\dagger\,\gamma^5\,\varphi)] \tag{28}$$

Bei Sepzialisierung $\varphi^\dagger = \psi^\dagger$, $\varphi = \psi$ gibt die letztere Identität $0 = 0$.

Es fehlt uns nun noch *eine* Gleichung zwischen den Identitäten (8*a*) und (8*d*), sowie die Identität (8*e*). Um diese auch noch aus der Relation (I) abzuleiten, genügt die Verwendung der Matrix γ^5 nicht.

§ 4. *Einführung der Matrix B. Die restlichen Identitäten.* An anderer Stelle [1]) wurde vom Verf. darauf hingewiesen, dass aus dem Theorem I die Existenz einer Matrix B folgt, so dass gilt

$$\bar{\gamma}^\mu = B\,\gamma^\mu\,B^{-1} \quad \text{oder} \quad \bar{\gamma}^\mu\,B = B\,\gamma^\mu \tag{29}$$

wenn γ^μ die sogenannte transponierte Matrix bedeutet, die aus γ^μ durch Vertauschen von Zeilen und Spalten entsteht:

$$\bar{\gamma}^\mu_{\rho\sigma} = \gamma^\mu_{\sigma\rho} \tag{30}$$

Die Matrices $\bar{\gamma}^\mu$ genügen nämlich denselben Relationen (1) wie die γ^μ.

Für uns ist wichtig, dass aus (29) folgt

$$\overline{\gamma^{[\mu\nu]}}\,B = -B\,\gamma^{[\mu\nu]},\quad \overline{\gamma^{[\lambda\mu\nu]}}\,B = -B\,\gamma^{[\lambda\mu\nu]},\quad \bar{\gamma}^5\,B = +B\,\gamma^5 \tag{29a}$$

Die Vorzeichen rühren daher, dass (12) → (21) und (123) → (321) ungerade Permutationen sind, während (1234) → (4321) eine gerade Permutation ist.

Wie a.a.O. angegeben ist, folgt aus (29) durch Übergang zur transponierten Matrix

$$\bar{B}\,\gamma^\mu = \overline{\bar{\gamma}^\mu}\,\bar{B},\quad B^{-1}\,\bar{B}\,\gamma^\mu = \gamma^\mu\,B^{-1}\,\bar{B}$$

als nach Satz 6 [Gl. (13)]

$$\bar{B} = cB$$

Dies ist nur möglich, wenn entweder

$$B = B \quad \text{oder} \quad B = -B$$

Im letzteren Fall wären nach (29) und (29*a*) die

$$6 \text{ Matrices } B,\ B\,\gamma^\mu,\ B\,\gamma^5 \text{ schief} \tag{31a}$$

die

$$10 \text{ Matrices } B\gamma^{[\mu\nu]},\ B\,\gamma^{[\lambda\mu\nu]} \text{ symmetrisch} \tag{31b}$$

1) W. Pauli, Ann. d. Phys. **18**, 337, 1933, insbes. S. 354.

im ersteren Fall wäre es umgekehrt. Letzteres ist aber unmöglich, da die 10 Matrices $B\gamma^{[\mu\nu]}$, $B\gamma^{[\lambda\mu\nu]}$ linear unabhängig sind und es nur 6 linear unabhängige schiefe vierreihige Matrices gibt (dagegen 10 linear unabhängige symmetrische vierreihige Matrices). Also trifft der erstere Fall zu und man schliesst [nach Haantjes, vgl. a.a.O.] insbesondere

$$\bar{B} = -B \tag{32}$$

Die Matrix B ist von physikalischer Bedeutung, da sie eine relativistisch invariante Zuordnung von Zuständen positiver Energie zu Zuständen negativer Energie ermöglicht, sie spielt ferner auch in der Fermi'schen Theorie des β-Zerfalls eine Rolle. Doch soll hierauf hier nicht näher eingegangen werden.

In unserem Fall führt die Benützung der Matrix B zum Ziel der Herleitung der restlichen Identitäten, was wesentlich darauf beruht, dass für $\varphi^\dagger = \psi^\dagger$ und $\varphi = \psi$ nachträglich eine Symmetrisierung der angeschriebenen Matrixelemente in Bezug auf $\bar{\rho}$ und ρ sowie auf $\bar{\sigma}$ und σ erfolgt.

Wir bilden also zunächst aus (I) bezw. (17) den Ausdruck

$$\sum_A \gamma^A_{\rho\sigma} (B\,\gamma^A\,B^{-1})_{\bar{\sigma}\bar{\rho}} = 4\,B_{\bar{\sigma}\sigma} B^{-1}_{\rho\bar{\rho}}$$

und erhalten mit Rücksicht auf (29) und (29a)

$$\delta_{\rho\sigma}\,\delta_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \gamma^5_{\rho\sigma}\,\gamma^5_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \sum_\mu \gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\gamma^\mu_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} - \sum_{[\mu\nu]} \gamma^{[\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\mu\nu]}_{\rho\sigma} -$$
$$- \sum_{[\lambda\mu\nu]} \gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\rho\sigma}\,\gamma^{[\lambda\mu\nu]}_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 4\,B_{\bar{\sigma}\sigma}\,B^{-1}_{\rho\bar{\rho}} \tag{33}$$

was mit (18) kombiniert

$$\delta_{\rho\sigma}\,\delta_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \gamma^5_{\rho\sigma}\gamma^5_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + \sum_\mu \gamma^\mu_{\rho\sigma}\,\gamma^\mu_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 2(\delta_{\bar{\rho}\sigma}\,\delta_{\rho\bar{\sigma}} + B_{\bar{\sigma}\sigma}\,B^{-1}_{\rho\bar{\rho}}) \tag{34}$$

ergibt. Multiplizieren wir nun speziell mit $\psi^\dagger_\rho\,\psi^\dagger_{\bar{\rho}}\,\psi_\sigma\,\psi_{\bar{\sigma}}$ und summieren über $\bar{\rho}$, ρ, σ, $\bar{\sigma}$ *so werden rechts die Terme mit B annulliert*, da $B_{\bar{\sigma}\sigma} = -B_{\sigma\bar{\sigma}}$ und ebenso $B^{-1}_{\bar{\rho}\rho} = -B^{-1}_{\rho\bar{\rho}}$ ist. Und wir erhalten

$$-\Omega_1^2 + \Omega_2^2 \quad \cdot \sum_\mu s_\mu^2 = -2\,\Omega_1^2,$$

oder

$$-\sum_\mu s_\mu^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2, \tag{8a}$$

was mit (8a) *übereinstimmt. Aus der früher bewiesenen Gleichung* (23′) *folgt dann weiter auch die Identität* (8d).

Um auch (8*e*) zu bewiesen, multiplizieren wir in (27) die zweite Matrix von links mit B von rechts mit B^{-1}, oder genauer: wir ersetzen zuerst ρ, $\bar{\sigma}$, durch $\bar{\bar{\rho}}$, $\bar{\bar{\sigma}}$ multiplizieren mit $B_{\bar{\sigma}\bar{\bar{\rho}}} B^{-1}_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\rho}}$ und summieren über $\bar{\bar{\rho}}$, $\bar{\bar{\sigma}}$. Dann wechselt nach (29*a*) der erste Term sein Vorzeichen, während der zweite es behält und es ergibt sich

$$i \sum_{..} \gamma^{\mu}_{\rho\sigma} \hat{\gamma}^{\mu}_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} + i \sum_{..} \hat{\gamma}^{\mu}_{\rho\sigma} \gamma^{\mu}_{\bar{\rho}\bar{\sigma}} = 2[(B\,\gamma^5)_{\bar{\sigma}\sigma} B^{-1}_{\rho\bar{\rho}} - B_{\bar{\sigma}\sigma} (B\,\gamma^5)^{-1}_{\rho\bar{\rho}}] \quad (35)$$

Die rechts auftretenden Matrices sind alle schief, so dass analog wie oben folgt

$$\sum_{\mu} s_{\mu}\, \hat{s}_{\mu} \qquad 0 \quad (8e)$$

was mit (8*e*) übereinstimmt.

Hiermit sind alle Identitäten (8*a*) bis (8*e*) bewiesen; die Anwendung der Matrix B auf die übrigen im vorigen § abgeleiteten Relationen gibt dann zu keinen neuen Identitäten mehr Anlass. Die angegebenen sind die einzigen von demjenigen Typus, bei welchen *relativistisch invariante* Summen in Beziehung gesetzt werden.

Eingegangen: 1 Feb. 1935.

AN ANALYSIS OF THE SPECTRUM OF TREBLY IONISED COLUMBIUM (Cb. IV)

by R. J. LANG, Edmonton (Canada)

Introduction. In 1928 Gibbs and White[1]) published two multiplets from the spectrum of Cb IV which were correctly assigned to the transitions $4d5s\,^3D$—$4d5p\,^3F\,^3D$. At the same time these authors gave the corresponding multiplets for Zr III. Kiess and Lang[2]) in 1930 presented a fairly complete analysis of the latter spectrum which was shown to be below λ 3000 A with many of the strongest groups in the Schumann region and beyond. It was clear that there should be a great deal more of the Cb IV spectrum in the region of still shorter wavelength to be reached, for the most part, only by means of a vacuum spectrograph and a hot spark source.

At the suggestion of Dr. W. F. Meggers of the Bureau of Standards, Washington, the author undertook about a year ago the analysis of the two higher spark spectra Cb III and Cb IV. The report presented herewith covers the results obtained in the Cb IV spectrum

Experimental Procedure. A preliminary investigation of the spectrum of columbium between λ 2000 A and λ 600 A with the two-meter vacuum spectrograph using a glass grating of 30,000 lines per inch and a hot spark source, revealed a spectrum very rich in lines, many of which showed strong intensity. From theoretical considerations it was expected that in this range would occur lines due to the three stages of ionisation Cb III, IV and V. It was therefore necessary to attempt a classification of the lines into three groups belonging to these three stages of ionisation. The hot spark as a source utterly fails to make any such distinction but when it is compared with the ordinary spark in a gaseous atmosphere a fairly good distinction can

---

1) Gibbs and White, Phys. Rev. 31, 520, 1928.
2) Kiess and Lang, B. S. Sci. Papers No. 202, 305, 1930.

be drawn for it is found that lines of V occur not at all or very weakly in the ordinary spark while those of IV are clearly present except weak lines from higher levels, but are definitely enhanced in the hot spark. Lines of V stand out with great prominence on plates of the hot spark. Unfortunately, the ordinary spark has not been successfully employed below the transmission of the fluorite window covering the slit for the reason that nitrogen seems no to be transparent beyond λ 1400 A or so in a thickness of 4 meters when placed within the body of the spectrograph.

Hot spark spectrograms showing excellent definition were accordingly made extending from λ 2700 A to λ 225 A which contained over 1000 lines of Cb. For the range 2700 to 600 A a glass grating ruled with 30,000 lines per inch was used while for wavelengths between 1,000 and 225 A another glass grating having 14,000 lines per inch was employed. For some of these a transformer giving 30,000 volts was used while for others a large *X*-ray coil supplied the power. In either case an external spark gap was used in series with the gaps in vacuo and suitable capacity was placed across the secondary to give an oscillatory circuit thus obtaining maixmum energy in the source. Not much distinction could be noticed in the results obtained by these two methods.

The hot spark plates were supplemented by those of the spark in nitrogen as far down as λ 1400 A. In this case an attempt was also made to distinguish more surely between III and IV lines by altering the amount of inductance in the spark circuit. This method gave, finally, some rather satisfactory results. Without any additional inductance Cb IV lines were broken in the center, i.e. were confined to the region of the electrodes, but Cb III lines were not affected. When further inductance was introduced the IV lines greatly weakened or disappeared and III lines become broken. In this way it became clear that all of the lines contained in the two multiplets mentioned in the introduction are Cb IV lines.

Some plates were also taken using a 2,200 volt transformer which gave a very weak spark across a narrow gap in nitrogen. All of the lines which occur on these plates belong to the low levels of Cb III.

Besides the measurements already mentioned, the author is greatly indebted to Dr. M e g g e r s for excellent measures of the arc and spark of columbium extending from just above λ 2000 A into the red. In this list of wavelengths the lines of Cb III and IV are

distinguished by their absence from the arc and hazy nature on the spark plates.

The columbium metal used in the taking of all of the above-mentioned spectra was supplied by Dr. Meggers. It contains but one impurity in appreciable amount, namely tin. Almost all of the stronger spark lines of tin appeared on the plates of the hot spark including Sn V. In addition many lines of *C*, *N* and O in various stages of ionisation were found.

The plates taken on the vacuum spectrograph of the Schumann region and beyond were reduced by means of the excellent measures of *C*, *N* and O recently published by Edlen[1]). Second, third and fourth orders of Cb and other lines were also measured against the Cb lines in the list of Meggers used as standards. For the most part excellent agreement was found in the wavelengths measured by the two methods, when the higher order lines were longer than 2200 A.

Theoretical Structure of the Spectrum Cb IV. The spectrum of Cb IV should be similar to that of Zr III with corresponding multiplets usually much farther into the region of short wavelengths and term values much larger and having wider intervals. The lowest state is characterized by two $4d$ electrons and the remaining states arise from the excitation of one or both of these electrons. In the analysis here presented all of the identified terms belong to states based upon the excitation of one only of these electrons, while the other remains in $4d$, so that only such configurations and terms are shown in table I.

TABLE I
Theoretical terms of *Cb* IV

Configurations	Terms	
$4d\ 4d$	$^1S\ ^1D\ ^1G$	$^3P\quad ^3F$
$4d\ 5s$	^1D	^3D
$4d\ 5p$	$^1P\ ^1D\ ^1F$	$^3P\ ^3D\ ^3F$
$4d\ 5d$	$^1S\ ^1P\ ^1D\ ^1F\ ^1G$	$^3S\ ^3P\ ^3D\ ^3F\ ^3G$
$4d\ 6s$	^1D	^3D
$4d\ 4f$	$^1P\ ^1D\ ^1F\ ^1G\ ^1H$	$^3P\ ^3D\ ^3F\ ^3G\ ^3H$

The terms of Cb IV which have been identified, together with their separations and the electron configurations on which they depend, are shown in table 2. It will be noted that all of the terms from the

1) Edlen, Nova Acta Soc. Upsa. IV. 9, 1933.
2) Trawick, Phys. Rev. 46, 63, 1934.

deepest configuration $(4d)^2$ have been identified with the exception of ^1G and all from the next higher configuration $4d5p$ with the exception of ^1F. The absence of these two singlet terms is associated with the absence of the singlet terms from $4d4f$. Combinations between $4d$ and $4f$ terms fall in the region of 500 A or shorter. Here there is a host of Cb lines, many having strong intensity and, due to the large errors in $\Delta\nu$, it is difficult to be certain on the correct lines. In Zr III the $5p\ ^1F$ term gives a strong combination with $4d\ ^1G$ (40) and only two others: with $5s\ ^1D$ (8) and $6s\ ^1D$ (3). A similar condition may hold in Cb IV where the three corresponding lines are 89284.1 (150), 45829.4 (5) and 80529.6 (1) respectively. If these are the correct lines we find that $4d^1G = 3054.6$ and $5p^1F = 92338.7$. These values must be nearly correct but they have not been entered in table 2 as they lack confirmation which can only be supplied by the discovery of the $4f$ singlets.

Table 4 shows spinglet and triplet multiplets arising from the transitions $5p \rightarrow 4d$ and $5p \rightarrow 5s$. Two of these triplet multiplets are referred to in the introduction. The author proceeded from these two to locate the $5p^3P$ terms, two of which were easily found. In searching for the $4d^3F$ and ^3P terms, and in fact all others which combine with the $5p$ triad, the near coincidence of the $5p^3F_3$ and $5p^3D_2$ terms, which differ only by 4 cm^{-1} was a very real handicap for it means that, in the Schumann region and beyond, the corresponding lines are not resolved. In the case of the $5d$ term combinations, which give weak lines with the likelihood of the absence of some of the satellites, the matter is especially serious. It is also evident from a consideration of the progressions of values of $\sqrt{\nu/R}$ shown in table 3 that these are rather irregular in Zr III and one cannot place much reliance on them as a guide, except in a general way, in locating the $5d$ terms of Cb IV. It was necessary to keep in mind in dealing with the $5d$ and $6s$ configurations that the Hund theory predicts that in all triplet terms the two components of greater, j value converge to different limits which have the separation of the $4d\ ^2D$ terms of Cb V, namely 1868 cm^{-1}.

In the two multiplets $5p^3F^3D$—$5s^3D$ of table 4, certain satellites appear with unexpected intensity compared with that of the main diagonal lines. It will be noted in a comparison of the satellites λ 2068.62 (40) and λ 2034.67 (40) with the main line λ 2093.12 (35). Much time was spent in a vain attempt to arrange the lines of these

two multiplets, and the very few other Cb IV lines which occur in the same region of the spectrum, in some other way which would avoid this anomaly. The intensities given for all lines throughout this report are visual estimates from a number of hot spark plates. The intensities of the lines of these two multiplets were checked very carefully several times. The matter is confused somewhat by the closeness of the two pairs of lines at λ 2093 and 2146 A, which are not entirely resolved on the hot spark plates.

It should be stated, on the other hand, that there is a very strong Cb line at λ 517.32 A which has as second order 1034.64 (40) and third order 1551.96 (30). The fourth order of this line will contribute somewhat to the intensity of the satellite λ 2068.62 on hot spark plates. Further, one notices that in Zr III the satellites are frequently as intense as the main lines. This is true for the two satellites in question.

The discovery of the deep ^3F and ^3P terms, and the outstanding intensities of the main diagonal lines in the $4d^3F—5p^3D$ multiplet, confirm this part of the analysis. Another strong confirmation lies in the presence of certain „forbidden" lines. In Zr. III the line $4d^3F_2—5p^1F_1$ occurs with the abnormal intensity (20) and in Cb IV (Table 4) it has intensity (45). The two lines $4d^3F_2—5p^3P_1$ and $4d^3F_3—5d^3P_2$ occur in both Zr III and Cb IV; these and no others. Similarly with the lines $4d^3P—5p^3F$. Three lines appeared in Zr III, while in Cb IV one is clearly present, and the other two are masked by two other strong lines, one a second order line λ 1116.08 (100).

Certain other lines, especially in table 4, show abnormal intensities but this is due in all cases to the close coincidence of two lines. For example, the lines λ 1044.96 A and λ 1007.05 A are each a blend with a line of Cb V. In the case of the second line the complexity can be detected, but not measured, in the second order. All such compound lines are indicated in table 5 either under „classification" or „notes".

The classification of the spectral lines of Cb IV, on the basis of the terms presented in table 2, is given in detail in table 5. Over 100 lines of Cb are accounted for and these include many of the strongest lines in the spectrum below λ 2000 A. The wavelengths are given in I. A. in air above 2000 A and in vacuo below that value. The intensities are visual estimates made from several hot spark plates.

Theoretically, there are several pairs of terms available in table 2 for the calculation of series limits, but experience shows that those

terms involving the binding of a d electron are not well represented by a Rydberg formula [1]). We have, however, second members of $5s^1D^3D$ which may be used. The series of $^1D_2$ and $^3D_3$ terms both converge to $^2D_{5/2}$ of Cb V, but the series of $^3D_2$ abd $^3D_1$ both converge to $^2D_{3/2}$ according to the theory of Hund [2]). The results of a simple interpolation from the Rydberg table of Paschen [3]), as extended by Sawyer, Mack and Humphreys, are given in table 6. Taking the value of the deepest term $4d^3F_2$ as 308600 cm^{-1} we find a value for the ionisation potential of 38.1 volts as compared with 48.3 volts for V IV [4]). This drop of 10.2 volts between V IV and Cb IV corresponds to a similar drop of 9.2 volts from Ti IV [5]) to Zr IV.

TABLE 6
Series Limits of *Cb* IV

Term Sequence	Limiting term in *Cb* V		
	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^3F_2—^2D_{3/2}$
$^1D_2$		309600	307732
$^3D_3$		310728	308860
$^3D_2$	308977		308977
$^3D_1$	308840		308840
I. P = 38.1 volts		mean	308602

In conclusion the author takes great pleasure in thanking Dr. Meggers for the pure Cb metal and his measurements in the near ultraviolet. He also acknowledges a grant from the Research Council of Canada.

1) Laporte and Lang, Phys. Rev., 30, 378, 1928.
2) Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, 1927.
3) Paschen, J., Opt. Soc. Am., 16, 231, 1928.
4) White, Phy. Rev. 33, 538, 1929.
5) Russell and Lang, Astrophys. J., 66, 167, 1927.

TABLE II
Terms of *Cb* IV

Term Type	Term Value		Configuration
$^3F_2$	0		
$^3F_3$	1086.4	1086.4	
$^3F_4$	2344.6	1258.2	
$^1D_2$	7163.3		4*d* 4*d*
$^3P_0$	9692.1		
$^3P_1$	10123.5	431.4	
$^3P_2$	11121.5	998.0	
$^1D_2$	46509.3		
$^3D_1$	52062.8		4*d* 5*s*
$^3D_2$	52628.7	565.9	
$^3D_3$	53809.1	1180.4	
$^1D_2$	95814.3		
$^1P_1$	97059.8		
$^3F_2$	99723.8		
$^3F_3$	100384.8	661.0	
$^3F_4$	102993.3	2608.5	4*d* 5*p*
$^3D_1$	98991.5		
$^3D_2$	100388.7	1397.2	
$^3D_3$	101776.7	1388.0	
$^3P_0$	105273.5		
$^3P_1$	104965.5	—308.0	
$^3P_2$	105827.5	862.0	

Term Type	Term Value		Configuration
$^3P_0$	165272.1		
$^3P_1$	165989.8	717.7	
$^3P_2$	166963.7	973.9	
$^3F_2$	169199.		
$^3F_3$	169557.	358	4*d* 5*d*
$^3F_4$	170863	1306	
$^1D_2$	172552.0		
$^1P_1$	172993.9		
$^1D_2$	172867.3		
$^3D_1$	174484.1		4*d* 6*s*
$^3D_2$	174783.9	299.8	
$^3D_3$	176319.8	1535.9	
$^3F_2$	174870		
$^3F_3$	177696	2826	
$^3F_4$	180927	3231	4*d* 4*f*
$^3G_3$	184372		
$^3G_4$	185218	846	
$^3G_5$	185760	542	
a^1D_2	183861.7		

TABLE III
Comparison of *Yt II*, *Zr III* and *Cb IV*

Configuration	Term	Values of $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$				
		Yt II	Δ	*Zr III*	Δ	*Cb IV*
4*d* 4*d*	$^3F_4$	0.917	0.414	1.331	0.340	1.671
	$^1D_2$	.886	.438	1.324	.333	1.657
	$^3P_2$	.890	.415	1.305	.342	1.647
4*d* 5*s*	$^1D_2$	.944	.331	1.275	.274	1.549
	$^3D_3$	.953	.311	1.264	.260	1.524
4*d* 5*p*	$^1F_3$	.790	.346	1.136		
	$^1D_2$	.830	.310	1.140	.253	1.393
	$^1P_1$	.823	.315	1.138	.250	1.388
	$^3D_3$	.813	.310	1.123	.250	1.373
	$^3F_4$	.818	.304	1.122	.247	1.369
	$^3P_2$	.796	.315	1.111	.248	1.359
4*d* 5*d*	$^3P_2$	.582	.358	.940	.196	1.136
	$^3F_4$	.602	.304	.906	.214	1.120
	$^1D_2$	.613	.331	.944	.169	1.113
	$^1P_1$	.619	.325	.944	.168	1.112
	$^3G_5$	.618	.285	.903		
4*d* 6*s*	$^1D_2$	.648	.248	.896	.216	1.112
	$^3D_3$	.648	.245	.893	.205	1.098

TABLE IV

Triplet and Singlet System Multiplets from Transitions $5p \rightarrow 4d$ and $5p \rightarrow 5s$

	$4d\ ^1D_2$	$4d\ ^3F_2$	$4d\ ^3F_3$	$4d\ ^3F_4$	$4d\ ^3P_0$	$4d\ ^3P_1$	$4d\ ^3P_2$	$5s\ ^1D_2$	$5s\ ^3D_1$	$5s\ ^3D_2$	$5s\ ^3D_3$
$5p\ ^1D_2$	5 1128.02 88650.9							60 2027.54 49305.0			
$5p\ ^1P_1$	5 1112.39 89896.5	45 1030.27 97061.9				0 1150.27 86936.1	10 1163.62 85938.7	50 1978.22 50550.5	12 2221.70 44996.5	18 2249.95 44431.6	
$5p\ ^3F_2$		50 1002.76 99724.7	30 1013.82 98636.8			100 1116.08 89599.3	5 1128.61 88604.5		12 2097.51 47660.3	20 2122.68 47095.3	10 2177.25 45915.1
$5p\ ^3F_3$		18 996.16 100385	500 1007.05 99299.9	30 1020.00 98039.2			15 1120.26 89265.0			50 2093.30 47756.1	45 2146.36 46575.7
$5p\ ^3F_4$			18 981.27 101909	60 993.54 100650							65 2032.52 49184.2
$5p\ ^3D_1$		400 1010.19 98991.3			25 1119.88 89295.3	5 1125.27 88867.5			25 2130.23 46928.5	12 2156.21 46363.0	
$5p\ ^3D_2$		18 996.16 100385	500 1007.05 99299.9			25 1107.86 90264.1	15 1120.26 89265.0		40 2068.62 48325.9	35 2093.12 47760.5	15 2146.18 46579.6
$5p\ ^3D_3$		1 982.55 101776	3 993.17 100688	400 1005.72 99431.2			25 1103.05 90657.7			40 2034.67 49148.0	55 2084.07 47967.6
$5p\ ^3P_0$						20 1050.98 95149.3			25 1879.32 53210.7		
$^3P_1$		7 952.68 104957			20 1049.61 95273.4	30 1054.37 94843.3	20 1065.58 93845.5		30 1890.26 52902.7	40 1910.70 52336.8	
$^3P_2$			7 954.72 104743			30 1044.96 95697.4	30 1055.88 94707.7		9 1859.96 53764.5	30 1879.73 53199.1	60 1922.41 52018.0

TABLE V
Classified Lines of *Cb IV*

λ *I. A.*	Intensity	ν	Term combinations	Notes
2249.98	18	44431.6	$5s^3D_2$—$5p^1P_1$	
2221.70	12	44996.5	$5s^3D_1$—$5p^1P_1$	
2177.25	10	45915.1	$5s^3D_3$—$5p^3F_2$	
2156.21	12	46363.0	$5s^3D_2$—$5p^3D_1$	
2146.36	45	46575.7	$5s^3D_3$—$5p^3F_3$	
2146.18	15	46579.6	$5s^3D_3$—$5p^3D_2$	
2130.23	25	46928.5	$5s^3D_1$—$5p^3D_1$	
2122.68	20	47095.3	$5s^3D_2$—$5p^3F_2$	
2097.51	12	47660.3	$5s^3D_1$—$5p^3F_2$	
2093.30	50	47756.1	$5s^3D_2$—$5p^3F_3$	
2093.12	35	47760.5	$5s^3D_2$—$5p^3D_2$	
2084.07	55	47967.6	$5s^3D_3$—$5p^3D_3$	
2068.62	40	48325.9	$5s^3D_1$—$5p^3D_2$	
2034.67	40	49148.0	$5s^3D_2$—$5p^3D_3$	
2032.53	65	49184.2	$5s^3D_3$—$5p^3F_4$	
2027.54	40	49305.0	$5s^1D_2$—$5p^1D_2$	
1978.22	60	50550.5	$5s^1D_2$—$5p^1P_1$	
1922.41	60	52018.0	$5s^3D_3$—$5p^3D_2$	
1910.70	40	52336.8	$5s^3D_2$—$5p^3P_1$	
1890.26	7	52902.7	$5s^3D_1$—$5p^3P_1$	
1879.73	30	53199.1	$5s^3D_2$—$5p^3P_2$	
1879.32	25	53210.7	$5s^3D_1$—$5p^3P_0$	
1859.96	9	53764.5	$5s^3D_1$—$5p^3P_2$	
1658.20	6	60306.3	$5p^3P_1$—$5d^3P^0$	
1638.71	20	61023.6	$5p^3P_1$—$5d^3P_1$	
1635.68	40	61136.6	$5p^3P_2$—$5d^3P_2$	
1541.25	3	64882.4	$5p^3D_2$—$5d^3P_0$	
1534.06	50	65186.5	$5p^3D_3$—$5d^3P_2$	
1524.36	60	65601.3	$5p^3D_2$—$5d^3P_1$	
1509.06	7	66266.4	$5p^3F_2$—$5d^3P_1$	
1508.73	30	66280.9	$5p^3D_1$—$5d^3P_0$	
1502.30	60	66564.6	$5p^3F_4$—$5d^3F_3$	Partly *Cb III.*
1492.56	10	66999.0	$5p^3D_1$—$5d^3P_1$	
1487.23	40	67239.1	$5p^3F_2$—$5d^3P_2$	
1475.36	3	67780.0	$5p^3D_3$—$5d^3F_3$	
1473.43	40	67868.8	$5p^3F_4$—$5d^3F_4$	
1469.96	2	68029.0	$5p^3P_1$—$5d^1P_1$	
1465.99	7	68213.3	$5p^1P_1$—$5d^3P_0$	
1453.25	3	68811.3	$5p^3D_2$—$5d^3F_2$	
1452.60	3	68842.1	$5p^3P_0$—$6s^1D_2$	
1450.20	6	68956.0	$5p^3P_2$—$6s^3D_2$	
1447.48	50	69085.6	$5p^3D_2$—$5d^3F_4$	
1445.72	30	69169.7	{ $5p^3F_3$—$5d^3F_3$ { $5p^3D_2$—$5d^3F_3$	
1444.88	8	69209.9	$5p^3P_0$—$6s^3D_1$	
1439.33	35	69476.8	$5p^3F_2$—$5d^3F_2$	
1438.46	à5	69518.8	$5p^3P_1$—$6s^3D_1$	
1432.30	8	69817.8	$5p^3P_1$—$6s^3D_2$	
1424.35	30	70207.5	$5p^3D_1$—$5d^3F_2$	
1418.86	15	70479.1	$5p^3F_3$—$5d_4F^3$	
1418.55	15	70494.5	$5p^3P_2$—$6s^3D_3$	

TABLE V. — Classified Lines of *Cb IV* — Continued

λ *I. A.*	Intensity	ν	Term combinations	Notes
1386.23	20	72138.1	$5p^1P_1—5d^3F_2$	
1369.75	12	73006.0	$5p^3D_3—6s^3D_2$	Partly *Sn.*
1363.76	25	73326.7	$5p^3F_4—6s^3D_3$	
1349.64	10	74093.8	$5p^3D_2—6s^3D_1$	
1344.17	12	74395.3	$\{5p^3F_3—6s^3D_2$ $5p^3D_2—6s^3D_2$	
1341.49	7	74544.0	$5p^3D_3—6s^3D_3$	
1337.59	2	74761.3	$5p^3D_1—6s^3F_2$	
1332.27	1	75059.9	$5p^3D_2—6s^3F_2$	
1324.64	4	75492.2	$5p^1D_2—5d^1D_2$	
1319.13	25	75807.7	$5p^1D_2—6s^1D_2$	
1316.93	10	75934.2	$\{5p^1P_1—5d^1P_1$ $5p^3F_3—5d^3D_3$ $5p^3D_2—5d^3D_3$	
1305.59	10	76593.7	$5p^3F_2—5d^3D_3$	
1303.14	8	76737.7	$5p^1D_2—5d^1D_2$	
1297.81	25	77052.9	$5p^1D_2—6s^1D_2$	
1295.68	20	77179.6	$5p^1D_2—5d^1P_1$	
1291.58	1	77424.5	$5p^1P_1—6s^3D_1$	
1286.63	1	77722.4	$5p^1P_1—6s^3D_2$	
1163.62	10	85938.7	$4d^3P_2—5p^1P_1$	
1152.05	5	86801.8	$5p^1P_1—a^1D_2$	
1150.27	0	86936.1	$4d^3P_1—5p^1P_1$	
1135.75	8	88047.5	$4d^1D_2—a^1D_2$	
1128.61	5	88604.5	$4d^3P_2—5p^3F_2$	
1128.02	5	88650.9	$4d^1D_2—5p^1D_2$	
1125.27	5	88867.5	$\{4d^3P_1—5p^3D_1$ $4d^3P_2—5p^3F_3$	
1120.26	15	89265.0	$4d^3P_2—5p^3D_2$	
1120.02	150	89284.1	$4d^1G_4—5p^1F_3$	
1119.88	25	89295.3	$4d^3P_0—5p^3D_1$	
1116.08	100	89599.3	$4d^3P_1—5p^3F_2$	Partly *S. O.*
1112.39	5	89896.5	$4d^1D_2—5p^1P_1$	
1107.86	25	90264.1	$4d^3P_1—5p^3D_2$	
1103.05	25	90657.7	$4d^3P_2—5p^3D_3$	
1080.36	1	92561.7	$4d^1D_2—5p^3F_2$	
1065.58	20	93845.5	$4d^3P_2—5p^3P_1$	
1055.88	30	94707.7	$4d^3P_2—5p^3P_2$	
1054.37	20	94843.3	$4d^3P_1—5p^3P_1$	
1050.98	20	95149.3	$4d^3P_1—5p^3P_0$	
1049.61	20	95273.4	$4d^3P_0—5p^3P_1$	
1044.96	30	95697.4	$4d^3P_1—5p^3P_2$	Partly *Cb V.*
1030.27	45	97061.9	$4d^3F_2—5p^1P_1$	
1020.00	30	98039.2	$4d^3F_4—5p^3F_3$	
1013.82	30	98636.8	$4d^3F_3—5p^3F_2$	
1010.19	500	98991.3	$4d^3F_2—5p^3F_2$	
1007.05	500	99299.9	$\{4d^3F_3—5p^3F_3$ $4d^3F_3—5p^3F_2$	Partly *Cb V.*
1005.72	400	99431.2	$4d^3F_4—5p^3F_3$	
1002.76	50	99724.7	$4d^3F_2—5p^3F_2$	

TABLE V. — Classified Lines of *Cb IV* — Continued

λ *I. A.*	Intensity	ν	Term combinations	Notes
996.16	18	100385	$\{4d^3F_2—5p^3F_3$ $4d^3F_2—5p^3D_2$	
993.54	60	100650	$4d^3F_4—5p^3F_4$	
993.17	3	100688	$4d^3D_3—5p^3F_3$	
982.55	1	101776	$4d^3F_2—5p^3D_3$	
981.27	18	101909	$4d^3F_3—5p^3F_4$	
954.72	7	104743	$4d^3F_3—5p^3P_2$	
952.68	7	104967	$4d^3F_2—5p^3P_1$	
575.44	9	173780	$4d^3F_3—4f^3F_2$	
571.84	9	174874	$4d^3F_2—4f^3F_2$	
566.22	10	176610	$4d^3F_3—4f^3F_3$	
562.73	0	177705	$4d^3F_2—4f^3F_3$	
559.94	10	178590	$4d^3F_4—4f^3F_4$	
556.08	8	179830	$4d^3F_3—4f^3F_4$	
545.21	12	183415	$4d^3F_4—4f^3G_5$	
543.09	12	184131	$4d^3F_3—4f^3G_4$	
542.38	12	184372	$4d^3F_2—4f^3G_3$	

Received: 2 Feb. 1935

THE EXTREME ULTRA-VIOLET IN ASTRONOMICAL SOURCES

by I. S. BOWEN

California Institute of Technology, Pasadena.

There is every reason to believe that a considerable fraction of the radiation given off by many astronomical bodies lies in the extreme ultra-violet. Thus the temperatures of many of the hotter stars are such that the maximum of the intensity distribution curve of their continuous radiation falls in this region. Similarly many of the long wave-length lines observed in the emission spectra of other astronomical objects are known to be always accompanied by extreme ultra-violet lines in terrestrial sources. However, because of the absorption first of ozone and then of the more abundant constituents of the earth's atmosphere it is impossible to make direct observations below 2850 A. Consequently any knowledge of this short wave-length spectrum of astronomical objects must, in general, be obtained from inferences of the type mentioned above which are based on extrapolations from the observed long wave-length spectrum of the objects guided by known physical laws.

In certain cases, however, rather direct confirmation of the correctness of these inferences may be obtained by a study of the fluorescent radiations excited by this extreme ultra-violet in the astronomical body itself or in neighboring objects. Indeed, most astronomical line emission spectra are excited directly or indirectly in this way and it is therefore becoming more and more evident that, in order to properly explain this type of spectrum, it is necessary to reconstruct the ultra-violet part of the spectrum that causes the excitation.

I. *Continuous radiation in the extreme ultra-violet.* In reconstructing the extreme ultra-violet spectrum of stars that emit essentially a continuous spectrum the simplest assumption is an

extrapolation from the observed spectral range by means of the Planck black body distribution law. In the case of the hotter stars this indicates that the major part of the star's radiation falls in the extreme ultra-violet region. Thus the maximum of the intensity distribution curve is at 1500 A for a star having a temperature of 20,000°C and at 750 A for a temperature of 40,000°C.

If this ultra-violet radiation falls on the gases of a nebula, or any other mass of a very rarified gas such as that of the extensive atmospheres of the star itself as in the case of novae or other star giving an emission spectrum it, in general, excites fluorescent radiation much of which may be in the observable range. In order that an appreciable fraction of this continuous radiation can be utilized by the gases of the nebula it is necessary that it be done by means of a process capable of absorbing a wide range of wave-lengths. The only mechanism providing this continuous absorption is the photoelectric ionization of the atoms by radiation having a wave-length less than that corresponding to the ionization potential, i.e., less than 912 A for HI, 504 A for HeI, 228 A for HeII, etc. At some time after being ionized in this way the atom may recapture an electron, the return of which to its normal position results in the emission of the spectrum of the atom, thus causing the radiation from the nebula or other object.

On the basis of the above assumptions Zanstra [1]) has calculated the temperature of the exciting star from the ratio of the intensity of the stellar radiation in the observable range to the intensity of the observed hydrogen lines in the nebulae. As the temperatures thus obtained are in satisfactory agreement with those obtained by other methods the underlying assumptions concerning the ultra-violet radiations are confirmed. This method has also made possible the determination of temperatures of many stars to which the older methods were not applicable and has brought to light the highest stellar temperatures now known.

In general this photoelectric mechanism results in the ejection of the electron with a considerable amount of kinetic energy equal to the difference in energy of the exciting quanta and the ionization energy of the atom. These liberated electrons may then cause further excitation of spectra by impact with other atoms. This mechanism is

---

1) H. Zanstra, Astrophys. J. 65, 50, 1927; Zeits. f. Astrophys. 2, 1, 1931.

particularly effective in the excitation of the atoms to states where they can emit the forbidden lines since in general these have very low excitation potentials. Again Zanstra[1]) has been able to make independent stellar temperature determinations from the intensity of the forbidden lines, thus adding further confirmation to the hypotheses involved.

II. *Line radiation in the extreme ultra-violet.* In most objects having an emission line spectrum, such as nebulae, novae and the very extensive atmospheres of certain stars, the density is so low that these objects cannot contain within themselves the initial source of the energy they radiate. These objects must therefore obtain their energy from some external source, usually in the form of extreme ultra-violet continuous radiation by the mechanism discussed in the preceding section. The radiations excited directly are therefore due to recombination and consequently one would expect them to show no marked pecularities. The spectrum should then be similar to the corresponding terrestrial spectrum of the same elements which in most cases have their strongest lines in the extreme ultra-violet.

Since this radiation has a line spectrum it can be discussed best in terms of definite atoms. Consider first the case of hydrogen which is normally by far the most abundant element in these objects. When an electron attaches itself to an atom of hydrogen that has been ionized as discussed above, the electron normally finds itself in one of the outer orbits of the atom. It then returns to its normal position in the $1s^2S$ state by making a series of jumps. The first of these correspond to the emission of lines in the visible or infra-red and are therefore the cause of the observed hydrogen spectrum of these objects. The last transition made ending in the $1s^2S$ state always results in the emission of one of the Lyman series of lines in the range from 911 to 1216 A.

These Lyman lines, however, are just the lines that the hydrogen atom can absorb strongly. Consequently these lines are soon absorbed by other atoms in the nebula or other object under consideration. The energy thus taken up raises the electron of the absorbing atom to the same state that the initial atom was in when the quantum was emitted. This second atom is then in a position where it may either reemit the same line or if the excited state is above the $2p^2P$ state the electron may return by two or more steps

emitting first one or more long wave-length lines followed by another member of the Lyman series of longer wave-length than the initial quantum. As Zanstra[1]) has pointed out a series of absorptions and reemissions of this sort, since the process is irreversible, results in the transformation of each quantum of the Lyman series into a quantum of the resonance line $1s^2S—2p^2P$ at 1215,665 A plus some longer wave-length lines that immediately escape from the nebulae and add to the intensity of the observed hydrogen lines.

The absorption coefficient of this line absorption is ordinarily much greater than that for the photoelectric absorption below the series limit. Furthermore, most astronomical objects of the sort under discussion must have dimensions at least of the order of magnitude of the mean free path for the photoelectric absorption since otherwise the object would not be able to take up an appreciable fraction of the extreme-ultra-violet starlight falling on it. Every Lyman series quantum is therefore absorbed and reemitted many times, thus ensuring its transformation into a quantum of 1216 A. Furthermore, because of this continual absorption and reemission of the 1216 A line this radiation cannot escape directly from the nebula but must move out slowly by a diffusion process. This means therefore that inside the nebula the concentration of 1216 A radiation may become very high, in some cases even higher than that of the exciting continuous radiation since its wave-length is too long to be absorbed photoelectrically by most nebular atoms.

In the case of HeII which has the same structure the same processes result in a correspondingly high intensity for the resonance line ($1s^2S—1p^2P$) at 303.780 A.

The structure of HeI gives rise to a somewhat different sequence of events after the electron is recaptured. Thus the electron may go to its normal state ($1s^{21}S$) by a series of jumps, the last one of which gives rise to the emission of one of the principal series lines ($1s^{21}S—1snp^1P$) which fall at 584.322 A, 537.019 A, 522.203 A, 515.607 A, etc. The electron may also return by way of one or the other of the two metastable states of the HeI atom, i.e., $1s2s^2S$ or $1s2s^3S$. The final transition from the metastable state to the normal state is made either with the aid of a collision of the second kind or directly with the emission of one of the forbidden lines ($1s^{21}S—1s2s^1S$) or ($1s^{21}S—1s2s^3S$) which fall at 601.391 A and 625.459 A respedtively. Since the

forbidden lines are not appreciably absorbed by other HeI atoms this radiation can escape directly from the nebula. The principal series lines listed above are strongly absorbed by other HeI atoms and consequently cannot escape directly. However, reasoning similar to that used in the case of HI makes it obvious that a series of absorptions and reemissions of these quanta results in their being changed into quanta of the forbidden lines at 601 A and 625 A which can then escape directly from the nebula. It is therefore evident that no line of HeI can build up an intensity comparable to that of 304 A or 1216 A.

In a similar way the extreme ultra-violet spectrum of the other elements present in the nebula or other objects is excited and if a sufficient density of the element is present this radiation is concentrated into a small number of lines by absorption and reemission. This concentration takes place in those lines which have the normal state of the atom as a final state and which are the only permitted transition from their upper state. In general, however, due to the lower abundance of other elements none of their lines build up intensities comparable with those of 1216 A or 304 A by this process since not only are there fewer atoms to be ionized initially but there are also fewer atoms to slow down the outward diffusion and escape of these radiations. Furthermore in most of the more complex atoms the radiation of a given element, even after concentration, is spread over a group of lines rather than being concentrated in one, or more accurately a very narrow pair of lines, probably unresolved, as in HI or HeII.

The above considerations apply to the ultra-violet spectrum of the nebula or other object as seen by an observer inside the object. Consequently the results are directly applicable to the discussion in the next paragraphs of the fluorescent radiations excited in the nebula by these extreme ultra-violet lines. In the case of an external observer a somewhat similar spectrum would be seen except that the enhancement of the intensity of certain lines due to their inability to escape directly from the nebula would not occur. For instance 304 A and 1215 A would not be greatly strengthened in comparison with 601 A and 625 A of HeI.

As in the case of the primary continuous stellar radiation these ultra-violet emission lines may cause additional photoelectric ionization of atoms whose ionization limits are at a longer wave-

length than that of the line considered. This strengthens the recombination spectrum of the element ionized. Also since a large amount of energy is concentrated in a narrow line, the energy of these lines may be absorbed by the process of line absorption by any atom that happens to have an absorption line that is coincident with one of the emission lines in the nebula.

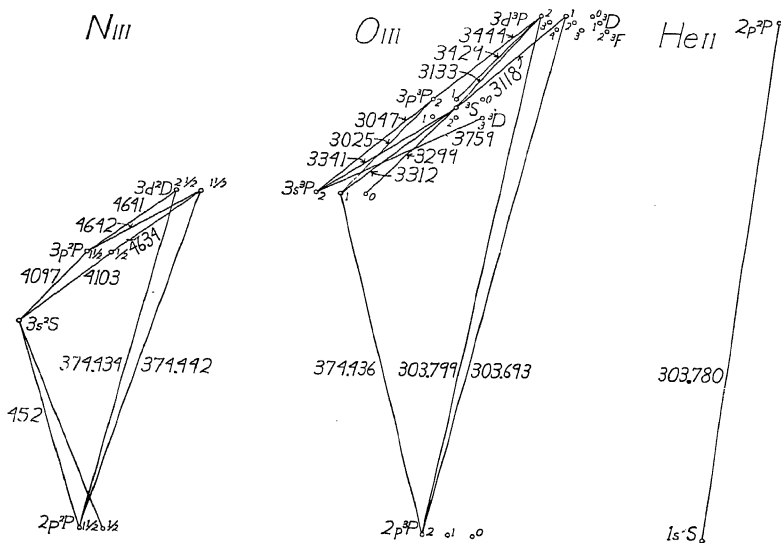



Fig. 1. Energy relationships in N_{III}, O_{III} and He_{II}

Thus one of the absorption lines of OIII happens to nearly coincide with the very intense 304 A line of HeII as is shown in the energy diagrams of Fig. 1. When the OIII atom absorbs a quantum of 303.780 A it is excited to $s^2p3d^3P_2$ state. From this state the electron may either return directly to its normal position with the reemission of a quantum or 304 A or it may jump in succession to a term of the s^2p3p configuration, a term of the s^2p3s configuration and then the normal state, $s^2p^{2\,3}P$. The first two jumps correspond to the emission of lines in the observable near ultra-violet and the last to the emission of a line of the multiplet at 374 A. Since the quantum is not lost when 304 A is emitted on the return by the direct path, the final result of several absorptions and reemissions of this line by OIII atoms is

nearly always the emission of the OIII lines in the observable ultra-violet and a line of the 374 A multiplet.

That the 304 A HeII line is the chief source of excitation of the OIII lines in the nebulae is shown by a study of Wright's [2]) recent observations in the near ultra-violet. Thus the observed lines are either transitions from the $3d^3P_2$ state, $3p^3S$—$3d^3P_2$ at 3133.0 A, $3p^3P_1$—$3d^3P_2$ at 3428.5 A, and $3p^3P_2$—$3d^3P_2$ at 3444.1 A or are transitions from one of the three states to which an electron in the $3d^3P_2$ state is most likely to jump, $3s^3P_1$—$3p^3P_2$ at 3025 A, $3s^3P_2$—$3p^3P_2$ at 3047 A, $3s^3P_0$—$3p^3S$ at 3299 A, $3s^3P_1$—$3p^3S$ at 3312 A. $3s^3P_2$—$3p^3S$ at 3340.9 A and $3s^3P_2$—$3d^3D_3$ at 3759 A. All other lines of OIII, with one very faint exception, are missing in spite of the fact that in laboratory sources some of these lines are stronger than any observed in the nebulae. This absence of other lines is particularly striking since many of the lines missing correspond to transitions from other terms of the same configuration ($3d^3P_1$, $^3P_0$, ^3D, ^3F) and fall in the same wave-length range as those observed. The very faint exception $3p^3S$—$3d^3P_1$ at 3118 A is also probably excited by the same mechanism since a Doppler shift corresponding to a relative velocity between the HeII and OIII atoms of 90 Km per sec would shift the 303.780 HeII line to a position where it could excite the OIII atom to the $3d^3P_1$ state.

The major part of the quanta of continuous radiation that were transformed by HeII into quanta of 304 A are, therefore, in turn transformed by OIII into quanta of 374 A. Because of continual absorption and reemission by OIII atoms these quanta cannot escape directly from the nebulae. Consequently the 374 A lines build up high intensities and become a very prominent feature of the ultra-violet spectrum of these objects. A second near coincidence shown in Fig. 1 between one of these 374 A OIII lines and two of the absorption lines ($2p^2P_{1\frac{1}{2}}$—$3d^2D_{2\frac{1}{2}}$), ($2p^2P_{1\frac{1}{2}}$—$3d^2D_{1\frac{1}{2}}$) of NIII causes the observed NIII nebular lines to be excited by the same mechanism. As in OIII the intensities of the observed lines and the failure of other lines to appear in the nebulae indicate that this mechanism is practically the sole source of excitation of the observed NIII nebular lines. Further evidence for this mechanism is found in the very striking parallelism in the sizes of the monochromatic images of nebulae and the intensity

2) W. H. Wright, Pub. Lick Obs., **13**, 193, 1918; Lick Obs. Bull. **17**, 1, 1934; Pub. A. S. P., **46**, 142 and 280, 1934.

variation in different nebulae of the observed radiations of HeII, OIII and NIII.

This absorption by NIII results therefore in the transformation of much of the energy of 374 A of OIII to the 452 A lines of NIII. Since no absorption line is not known that can remove energy of this wavelength its radiation density may build up to very high values. The high radiation pressure of this 452 A line on NIII atoms may be the cause of the „blowing up" of the nitrogen in novea as indicated by the occasional sudden widening of the nitrogen lines as observed by Wright [3]) and others.

One other example of fluorescent excitation may be due to the successive action of quanta of 304 A and 1216 A on HeII. Absorption of 304 A by HeII raises the atom to the $3p^2P$ state. From there the electron may transfer to the $2s^2S$ state which is coincident with $2p^2P_{\frac{1}{2}}$ but which is probably metastable. While in this metastable state it can absorb a quantum of 1216 A of HI being raised thereby to the $4p^2P$ state. As this is the upper state of the 4686 A line the intensity of this line may be enhanced. This may therefore help to explain the abnormally high intensity of this line in many objects. A relative velocity between the HeII and HI atoms of 120 Km is necessary to shift the 1216 A line to a position where it can be absorbed by HeII but this high velocity is not unlikely for these light atoms.

These observed fluorescent lines of OIII and NIII provide therefore confirmation of the strength of certain of these etxreme ultra-violet lines and indicate strikingly the important role played by the extreme ultra-violet in determining the observed spectra of these objects. As further series analyses become available other examples of fluorescent excitation of certain lines of an atom may be brought to light. Thus it is quite possible for a chance coincidence between an absorption line of some element and a strong nebular line to cause the atoms of this element to be excited to some unusual state such as a high series member or even a negative term. This may result in some normally very faint, or even terrestrally unobserved, line coming out with great strength in the spectrum of these objects. This type of absorption and excitation may play an important role in novae and Wolf-Rayet stars where the wider lines make less exact coincidences necessary.

Received: 5 Feb. 1935

3) W. H. Wright, Pub. Lick Obs., 14, 84, 1921.

THE MAGNETIC PERIODICITY OF SUN-SPOTS

by GEORGE E. HALE

Mount Wilson Observatory, Pasadena

It is a pleasure to think, on the occasion of Professor Zeeman's Jubilee Celebration, of the wide utility of his fundamental discoveries. While their principal application has been in the field of terrestrial physics and chemistry, they also play an important role in astrophysics.

The very fact that no one has yet been able to explain fully the remarkable magnetic phenomena of sun-spots suggests the possible action of some obscure physical effect, which may be quite as important to physics as to astronomy. I therefore trust that a brief review of a single phase of solar magnetic phenomena may not be out of place in a volume primarily addressed to physicists and chemists.

I recall with delight my first acquaintance with Professor Zeeman's initial discovery, which was published during my early days at the Yerkes Observatory. While I then had no clearly-defined hope that we should ever be able to apply it directly in astrophysics, I could not help feeling that such a fundamental advance in spectroscopy might ultimately prove significant to astronomers. The great difficulty of obtaining funds to meet the current needs of the Yerkes Observatory prevented any action at that time, but I included a Du Bois magnet and a polarizing equipment in the small physical laboratory established as a part of the Mount Wilson Observatory in 1906 [1]).

We were then engaged in several branches of solar research. One of these involved the development of the spectroheliograph in continuation of the work begun at the Kenwood and Yerkes Observatories. Another line of research at Mount Wilson was the photographic

1) „The Spectroscopic Laboratory of the Solar Observatory", *Astrophysical Journal*, vol. 24, p. 61, 1906.

study of the spectra on sun-spots. An hypothesis based upon the results of these two parallel lines of investigation led in 1908 to the discovery of the magnetic field in spots.

I wish that space permitted me to review the various theories of the nature of sun-spots proposed since the time of Galileo. One of the most interesting of these was suggested by Sir John Herschel and long maintained by Faye, who regarded sun-spots as vortices in the gaseous body of the sun. While their arguments were ingenious they could not establish the theory, which gradually lapsed into obscurity. Various other theories of sun-spots were therefore put forward, but none held the field when the present work was undertaken. It is hardly necessary to add that the new light thrown on the nature of the spots by the researches outlined in this paper does not suffice to solve the whole problem.

However, the monochromatic photography of the sun's atmosphere gradually added to our knowledge of its structure in the regions surrounding sun-spots. In 1903, with the Rumford spectroheliograph attached to the 40-inch Yerkes telescope, we first succeeded in photographing the sun with the blue and violet lines of hydrogen, thus revealing both the bright and dark flocculi of hydrogen on the solar disk. On many hydrogen photographs a decided definiteness of structure, indicated by radial or curved lines, was clearly seen [1]).

This preliminary suggestion of the existence of definite currents in the solar atmosphere was greatly strengthened in 1908, when with the aid of plates sensitized for red light by Wallace's formula it became possible to use the $H\alpha$ line. On these $H\alpha$ images of the sun's disk the flocculi were shown with much better contrast, and sun-spots were often found to be surrounded by very large and definite hydrogen vortices [2]). In some of these the (high-level) dark hydrogen was found to be flowing directly toward sun-spots, a phenomenon which I have since observed visually on many occasions with the spectrohelioscope [3]). The definite vortex form of many of these dark flocculi, and the opposite directions of rotation shown around large spots in the northern and southern hemispheres, revived in my mind

1) See, for example, Astrophysical Journal, vol. 19, Plates X and XII, 1904.
2) „Solar Vortices", Astrophysical Journal, vol. 28, p. 100, 1908.
3) „The Spectroheliosope and its Work", Part II, Astrophysical Journal, vol. 71, p. 73, 1933.

the vortex theory of sun-spots. Although subsequent discoveries have shown the problem to be much more complicated than it then appeared, I was irresistibly led to the formulation of a tentative hypothesis, involving three apparently significant features:

(1) Large single sun-spots were shown by the spectroheliograph to be at the center of well-defined hydrogen vortices.
(2) Thomson's discovery of the electron and the certainty that swarms of charged particles must exist in the solar atmosphere, suggested that a preponderance of positively or negatively charged particles, if whirled in a vortex, should produce a magnetic field.
(3) Most of the lines in the spectra of sun-spots were widened, and some of these had been observed in large spots to be split into two or three components, as in the Zeeman effect.

This striking conjunction of phenomena occurred to me while I was writing my first paper on „Solar Vortices". It was true that Young, who had discovered the splitting of certain lines in spot spectra, had attributed them to „reversals". There were other apparent difficulties in the way, but I did not stop to consider them. As soon as I could complete my work in Pasadena I returned to Mount Wilson to test the hypothesis.

Fortunately the means of making a decisive test were at hand, and two large spots were present on the sun. The 60-foot tower telescope, with 30-foot spectrograph in a dry well beneath it, gave a sufficiently large image of the sun and dispersion high enough in the third order to permit the wider spot lines in the red to be resolved photographically. A large magnet and the necessary polarizing apparatus were also available.

Unsatisfactory results were obtained on the first day, because I worked in the second order of the grating. On the second day, however, some of the expected polarization phenomena were easily photographed in the red of the third order. These are described in the *Astrophysical Journal* [1]), and need not be given here. As the paper just cited contains, however, the first clue that subsequently led to the discovery of the magnetic periodicity of sun-spots, a quotation from it may be permitted:

1) „On the Probable Existence of a Magnetic Field in Sun-spots", Astrophysical Journal, vol. 22, pp. 315—343, 1908.

„Fortunately, the spectroheliograph plates indicate the direction of revolution in the solar vortices. The vortices are constantly changing in appearance, and the stream lines are not always clearly defined. Plates XLVIII and XLIX are reproduced from photographs of the sun made by Mr. Ellerman with the 5-foot spectroheliograph on September 9 and 10. They show two spots, one in the northern, the other in the southern hemisphere, with vortices indicating revolution in opposite directions, if we may judge from the curvature of the stream lines. Portions of the spectra of these spots, photographed by myself on September 9, are reproduced in Plate XLVII. No. 1 shows the spectrum of the southern spot, in which the direction of revolution was clockwise, taken with the Nicol set at 29°W. Only the red components of the doublets appear. The northern spot, in which the revolution was counterclockwise, was then photographed (2). Although the Nicol and rhomb remained in the same position as before, the red components of the doublets are now cut off, while the violet ones are visible. During this exposure the slit was kept on the western umbra of the northern spot, which was divided into two parts by a bridge (not shown in the reproductions). Another exposure, with Nicol and rhomb as before, was then made on the eastern umbra of the same spot (3), with results similar to those obtained for the western umbra. For the final exposure (4) the slit was kept on the eastern umbra of the northern spot, and the Nicol rotated 90°. As was to be expected, the red components were brought into view, and the violet components extinguished. This spectrum is therefore precisely similar to that of the southern spot, which was taken with the Nicol in the reverse position.

This result has been confirmed by other photographs, which indicate that the direction of the displacement always depends upon the direction of revolution in the vortex. If this relation is found by future observations to hold generally, we may conclude that the field is always produced by the revolution of particles carrying charges of like sign".

It should be remarked that a significant footnote accompanies the above paragraph, stating that „Right- and left-hand vortices have also been found in the *same* hemisphere". Furthermore, it was soon discovered that spots of opposite polarity often occur in the same

hemisphere, north or south [1]. For these and other reasons, some time elapsed before the polarity law could be conclusively determined.

Naturally the first task was to search for the various characteristic phenomena of the Zeeman effect in hundreds of lines, from red to violet. At the beginning this search was chiefly confined to the largest spots, as the field-strength proved to be roughly proportional to their diameter, and the smaller spots were not large enough for satisfactory study on the 6½-inch solar image given by the 60-foot tower telescope. The maximum field-strength was found to be about 3500 gauss, and the lines of force are nearly normal to the solar surface at the center of spots. Thus for polarity observations, spots near the center of the sun are most suitable, as one or the other of the circularly polarized n-components can be completely extinguished by the Nicol prism used with the quarter-wave plate. But, as our papers show, the method can be safely applied to almost all spots on the sun.

On the whole, the iron triplet λ 6173.553 is the most satisfactory line for polarity determinations, and this has been regularly used for visual observations of all spots with the 150-foot tower telescope and its 75-foot spectrograph during nearly twenty years. Hundreds of previous observations extend our knowledge of spot polarities over the period 1908—1935, including two complete and two partial eleven-year cycles. This long series of polarity determinations, in which many observers have taken part, has given the polarity law described in this paper.

It has been known since the time of Galileo that sun-spots frequently occur in pairs, the members of which may consist of spots nearly equal in size or broken up into groups of smaller components. Soon after the discovery of the Zeeman effect, I found that the two chief members of such pairs, whether single or multiple, are usually of opposite polarity. This led to the suspicion that practically all spots may be regarded as incipient or complete bipolar groups, and this view has been substantiated by our observations. Thus the great majority of single spots are the remains of bipolar groups or they are accompanied by a train of flocculi, in most cases more extended toward the eastern of following side of the spot. Frequently a second spot, or a group of smaller spots, appears in this following

1) We now know that the magnetic polarity of the (low level) spot does not necessarily corresponds to the direction of which in the (high level) hydrogen vertex.

region. Occasionally only the following spot is present, preceded by a train of flocculi. Finally, about two or three percent of all spot-groups observed are of such mixed polarity that they cannot be classified as bipolar groups.

Thus, in seeking the law of sun-spot polarity, we may regard bipolar groups as the dominant type. Unipolar groups are classified as the preceding (western) members of incomplete bipolar groups, if they are followed by flocculi, and as the following (eastern) members of bipolar groups if they are preceded by flocculi. A detailed magnetic classification of 2174 spot-groups observed between 1915 and 1924 with the 150-foot tower telescope and 75-foot spectrograph may be found in the *Astrophysical Journal*, vol. 72, pp. 270—300, 1925. The results seem to leave no reasonable doubt as to the true law of sun-spot polarity, but the completion of another eleven-year period of spot frequency now settles the matter beyond any possible question. Before giving the latest results, which I owe to Dr. Nicholson, a word should be said regarding the periodic sequence of sun-spots known before this magnetic study was begun.

Sun-spots are practically all confined within a zone parallel to the sun's equator, extending about 40° north and south of it. They range in size from single dots to huge complex groups, immensely larger than the earth. Moreover, we have detected by the Zeeman effect what may be called „invisible spots": points where a small magnetic field exists without appreciable darkening of the solar image. These were found by observing the λ 6173 line in flocculi following single spots, where their presence strengthens the evidence that all spots tend toward the bipolar type.

The visible life of a spot is very uncertain, ranging from a day or two to several months. Thus in the latter case the solar rotation may permit a large spot to be observed on several successive returns.

For our present purpose, two periodic phenomena of spots are most significant. The first is their variation in number (and in area) in a period of about eleven years. During the maximum solar activity many spots may be seen at once, while months may elapse during the minimum without the appearance of a single spot on the sun. The second periodic effect to which attention should be given is the variation in *mean* latitude of the spots during the eleven-year cycle. At the end of a cycle, such as we have very recently experienced, the few spots that occur are all near the solar equator. The advent of a

new cycle is indicated by the sudden appearance of one or more small spots in comparatively high latitudes, sharply marked from the old cycle spots by the fact that they are of opposite magnetic polarity. As the new cycle advances a few old cycle spots continue to appear for several months in low latitudes. At this time we therefore find four zones on the sun, two in each hemisphere. In the low latitude zones the few remaining spots of the old cycle continue to show the same polarities, opposite in the two hemispheres, which have distinguished their predecessors since their outburst in high latitudes ten or eleven years before. Conversely, the contemporary spots of the

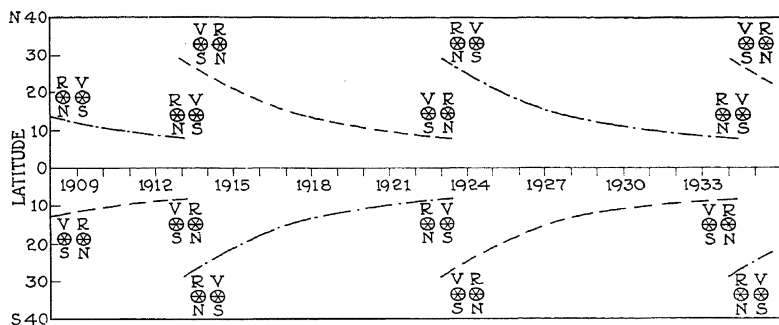



Fig. 1. The Law of Sun-spot Polarity.

The curves represent the approximate variation in mean latitude and the corresponding magnetic polarities of sun-spot groups observed at Mount Wilson from June 1908 to January 1935. The preceding spot is shown on the right.

new cycle in high latitudes are of opposite polarity. Thus, as at the present time, if the preceding spots of the new cycle are of north magnetic polarity, we find the sequence of polarities in the four zones as follows, going from north to south: (N' (new cycle), S (old cycle), equator, N (old cycle), S' (new cycle). Soon the last of the old cycle spots will have disappeared, and all the preceding new cycle spots (barring two or three percent) will be of N polarity in the northern hemisphere and of S polarity in the southern hemisphere during ten or eleven years, when another reversal will occur [1]).

1) For further details, see Hale and Nicholson, „The Law of Sun-spot Polarity", Astrophysical Journal, vol. 72, pp. 270–300, 1925, and subsequent tables of spot polarities by Nicholson in the Publications of the Astronomical Society of the Pacific.

The spots of the third cycle (1923 to 1934), observed for polarity on Mount Wilson, were 1968 in number. All were reversed in polarity, as compared with the spots of the preceding frequency cycle, excepting 3.3 percent. The first spot of the fourth cycle was detected on October 10, 1933, at 26° north latitude. Its polarity was opposite to that of the third cycle. Since that time 44 spots of the fourth cycle have been observed, all (excepting one) of the same polarity. Meanwhile, in the low latitude zones corresponding to the third cycle, 18 spots, opposite (excepting one) in polarity to the 44 spots just noted, have been seen to appear as the last members of their cycle. The general results for the period 1908—1935 are shown by the accompanying cut. It is interesting to note that the first complete magnetic cycle is included in this diagram.

This phenomenon, which is perhaps as remarkable as any other presented by the sun, is not easily explained. Professor V. Bjerknes, whose extensive studies have revolutionized terrestrial meteorology, kindly undertook an investigation of this subject during a visit ot Pasadena in 1924. His paper deals especially with the hydrodynamical aspects of the problem, and offers an hypothesis which calls for further study [1]. The electrical phenomena have been discussed by Sir Jozeph Larmor [2] and others. Though the complete theory of the magnetic periodicity of sun-spots has not yet been developed, we are deeply indebted to Professor Zeeman for the fundamental discoveries which made its detection possible.

Received: 7 Feb. 1935

Pasadena, January 1935.

1) Bjerknes, „Solar Hydrodynamics", Astrophysical Journal, vol. 64, pp. 93—121, 1926.

2) Larmor, Mathematical and Physical Papers, vol. 2, p. 611 and subsequent papers in the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society and in Nature.

THE DETERMINATION OF e/m FROM THE ZEEMAN EFFECT

by WILLIAM V. HOUSTON

California Institute of Technology Pasadena, California

One of the first results of Professor Zeeman's discovery of the magnetic splitting of spectral lines was the evidence that the oscillating charges responsible for the emission of light are negative and have a specific charge near to that of cathode rays. This much could be established with the low resolving power first used and with the classical theory of Lorentz.

In the years immediately following the discovery, a great deal of attention was directed toward the investigation and classification of the Zeeman patterns of various spectral lines. This work led to the conviction that some lines showed the normal Lorentz triplet in a magnetic field, and that the displacement of each component in the pattern of any other line could be expressed as a rational fraction of this normal displacement. These results were, of course, determined only within the accuracy of measurement, but their acceptance as exact made possible the determination of e/m from the Zeeman splitting. Back and Landé [1]) have given a table summarizing the results of these determinations up to 1923, and Gerlach has repeated the same table in the Handbuch der Physik [2]) with the statement of his belief that the work of Gmelin [3]) in 1909 is the most reliable. An examination of Gmelin's paper shows that he worked with low fields which obviated any danger of an incipient Paschen-Back effect, and that he made a very careful determination of his field. Nevertheless he worked with the mercury lines which have a notoriously wide hyperfine

1) Back and Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, Springer, 1925, p. 139.

2) Gerlach, Handbuch der Physik, Bd. XXII, p. 59.

3) P. Gmelin, Ann. d. Physik, 28, 1079, 1909.

structure, and he used the relative measurements of Paschen and Runge [1]) to reduce the splitting of the measured lines to that of λ 4047 which was assumed to be a triplet with double the normal separation. In case his conditions of excitation were enough different from those of Paschen and Runge to cause a change in the relative intensities of the hyperfine structure components, this method of reduction might lead to an error, and whether the observed splitting of λ 4047 is exactly that assumed would again depend upon the distribution of intensity among the hyperfine structure components.

In 1923 Babcock [2]) made a careful absolute determination of the splitting of a large number of lines from substances with rather complex spectra. For e/m he obtained the result 1.761×10^7 e.m.u. per gram. This was considerably lower than the generally accepted value and was received with a good deal of skepticism. Back and Landé and Gerlach pointed out that the splitting patterns were not known theoretically for all of the lines used so that the apparent precision obtained by the use of a large number of lines might be spurious. Babcock [3]) later recomputed his data using only those lines whose series classification was known, and hence whose Zeeman patterns were known by the use of the rules of Preston and Runge. This revision gave essentially the same result as before. In connection with this criticism of the work of Babcock it may be pointed out that in the measurements made before those of Babcock the splitting factors were determined empirically. In fact the theory available in 1923 was little more than a systematic formulation of the results of the measurements combined with extreme confidence in Runge's rule. Babcock's method of treating his observed data was really the same as that used by Gmelin and others.

In 1927 a new [4]) study of the fine structure of the spectra of hydrogen and helium gave a value for e/m which agreed closely with that of Babcock, while a precision measurement carried out on cathode rays by Wolf [5]) gave $e/m = 1.768 \times 10^7$. This apparently

1) C. Runge u. F. Paschen, Abh. d. Berl. Akad., 1902 Anhang.
2) H. D. Babcock, Astrophysical Journal, 58, 149, 1923.
3) H. D. Babcock, Astrophysical Journal, 69, 43, 1929.
4) W. V. Houston, Physical Review, 30, 608, 1927.
5) F. Wolf, Ann. d. Physik, 83, 849, 1927.

real difference led Birge[1]) to question the conclusion which had been reached thirty years before as to the identity of electrons in atoms and in cathode rays, so that it appeared advisable to make a Zeeman effect determination under conditions which could be treated theoretically with some confidence. This was undertaken in 1928 and has been carried out with the collaboration of Dr. J. S. Campbell and Dr. L. E. Kinsler to whom is due a great deal of credit for the precision of the results[2]). In the mean time new work on cathode rays[3]) has eliminated the possibility of a real difference between them and the electrons in atoms so that there is now no question as to what quantity is being measured. The results have provided a value of e/m from the Zeeman effect which is

$$e/m = 1.7570 \pm .0007 \times 10^7 \text{ e.m.u. per gram}$$

For a precision measurement there are three things which are indispensable:

a) There must be a satisfactory theory of the splitting and the patterns of the lines used. This has only recently become available.

b) There must be sufficient precision in the measurement and the constancy of the magnetic field.

c) There must be sufficient precision in the optical measurements. These three points will be treated successively.

Theory of the Zeeman effect. The theoretical and the experimental knowledge of the Zeeman effect have developed together and have influenced each other a great deal. The first classical theory of the normal triplet was given by H. A. Lorentz at the time of Professor Zeeman's discovery. Back and Landé have remarked that the use of relatively low resolving power in the early experiments was a very fortunate circumstance since it permitted the idea of a normal triplet to become firmly established before it was discovered that there exist very few such triplets. The more complex patterns later discovered were then known as anomalous.

R. T. Birge, Physical Review Supplement, 1, 1, 1929.
J. S. Campbell and W. V. Houston, Phys. Rev. 39, 601, 193
L. E. Kinsler and W. V. Houston, Phys. Rev. 45, 104, 1934.
L. E. Kinsler, Phys. Rev. 46, 533, 1934.
3) Perry and Chaffee, Phys. Rev. 36, 904, 1930.
F. Kirchner, Ann. d. Physik, 8, 975, 1931.
F. G. Dunnington, Phys. Rev., 43, 404, 1933.
G. G. Kretschmar, Phys. Rev., 43, 417, 1933.

The discovery of Preston[1]) that lines of the same series type have the same type of Zeeman pattern and Runge's[2]) discovery that the displacement of any Zeeman component is a rational fraction of the displacement of the outer members of the normal triplet led to an almost Pythagorean confidence in the virtue of integers for the description of this phemonenon. Runge's rule was formally elevated to the position of a theory when attention was directed to the splitting of the spectral terms instead of the lines and when Landé[3]) gave an evaluation of his „*g*-factor'' in terms of the quantum numbers of these terms.

As the theory of spectra developed it was recognized that the Landé rule represents only a limiting case from which all actual spectra deviate to some extent, but with the development of the quantum mechanics it became possible to compute this deviation and to give a satisfactory expression for the splitting of singlet lines which occur in „two electron spectra''. Cadmium, zinc, and mercury give such spectra. They consist of singlets and triplets emitted in transitions between states in which one electron is in an *s*-state while the other is excited to higher states. The positions of the four terms arising from a single such configuration can be expressed as follows[4]):

$$\varepsilon_1 = \tfrac{1}{2}(X - 1) + \tfrac{1}{2}\{(X+1)^2 + 4l^2 + 4l\}^{\frac{1}{2}} + \cdot\, wm \left\{1 + \frac{[(X+1)^2 + 4l^2 + 4l]^{\frac{1}{2}} - X - 1}{2(l^2+l)\,[(X+1)^2 + 4l^2 + 4l]^{\frac{1}{2}}}\right\}$$

$$\varepsilon_2 = l + wm\,\frac{l+2}{l+1}$$

$$\varepsilon_3 = \tfrac{1}{2}(X - 1) - \tfrac{1}{2}\{(X+1)^2 + 4l^2 + 4l\}^{\frac{1}{2}} + + wm \left\{1 + \frac{[(X+1)^2 + 4l^2 + 4l]^{\frac{1}{2}} \quad X + 1}{2(l^2+l)\,[(X+1)^2 + 4l^2 + 4l]^{\frac{1}{2}}}\right\}$$

$$\varepsilon_4 = -l - 1 \quad \cdot\, wm\,\frac{l-1}{}$$

If W_i is the terms value of a term, $W_i = A + \gamma\varepsilon_i$, where A is a constant whose value is unimportant for the Zeeman effect and

1) T. Preston, Phil. Mag., (5) 47, 165, 1899.
2) C. Runge, Physikalische Zeitschrift, 8, Nr. 8.
3) A. Landé, Zeitschr. f. Physik, 5, 231, 1921.
4) W. V. Houston, Phys. Rev., 33, 297, 1929.

γ can be determined from the separation of the terms. The constant X can also be determined from this term separation. l is the azimuthal quantum number of the excited electron, and m is the magnetic quantum number. $W = eh/4\pi$ mc γ. When X is large and positive the first term is almost an ideal singlet and the other three have almost the properties of the ideal triplet. The Zeeman splitting is then that given by Landé. When, however, $\varepsilon_2 - \varepsilon_4$ is no longer negligible compared with $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$, the splitting of the singlet is no longer that for the ideal case and must be computed from the above equations. The above equations, of course, are not exact, but in the case in which the corrections indicated by them are small, they are exact enough for many purposes.

From the splitting of the terms the line pattern can be worked out. When the corrections to the Landé g-factor are small the pattern will consist of groups of close lines which cannot be resolved. If these are weighted according to their theoretical intensities, the center of intensity can be located and can be identified with the observed position.

For λ 6438 of Cd the g-factor for the $^1P_1$ level is 1.0020, and for the $^1D_2$ level is 1.0005. There are then three displaced lines on each side of the center, with relative intensities 6 : 3 : 1, and with displacements of .9990, 1.0005, 1.0020 of the normal displacement. The center of intensity is then displaced by .99975. This may be taken as the value of $\bar{a}$, the effective splitting factor for this line. Then if $\Delta\nu$ is the observed displacement in cm^{-1},

$$e/m = 4\pi\, c\, \Delta\nu/\bar{a}\, H \text{ e.m.u. per gram}$$

Thus the development of the quantum mechanics has provided a good theoretical basis for the selection of the lines to be used and for the evaluation of e/m from the observed Zeeman effect.

The Magnetic Field. It is desirable to have a magnetic field as uniform as possible over a large volume. In most Zeeman effect work this condition has been sacrified in the interest of a high field intensity, but in the work described here the field was only about 7300 gauss. This is enough to produce a Zeeman splitting in singlet lines which can be accurately measured with an interferometer.

The field was produced in an air core solenoid 80 cm long and 6.2

cm inside diameter. The winding consists of 2449 turns of wire so spaced that kerosene can be pumped between them for cooling. The length of the solenoid is such as to guarantee the uniformity of the field to 0.1% for at least 6 cm in the center. This gives plenty of space for the insertion of suitable sources of light.

The magnetic field was measured with reference to four single-layer standard solenoids which were constructed for the purpose. These can be slipped inside the large solenoid and the two fields can be balanced against each other. The standard solenoids are long enough so that the correction due to their finite lengths can be computed with sufficient accuracy. The standard solenoid constants were determined by measurement of the turn densities. In the case of the solenoids wound on bakelite, these changed with the time, apparently because of changes in humidity. On this account it was necessary to make the turn density measurements just before and after comparison with the large solenoid. The reliability of the standards used in this way is evidenced by their agreement among themselves as shown in Table I. In this table the first column gives the number of the solenoid, the second the date of the measurement, the third the constant of the standard solenoid as determined from the measurements of turn density, and the fourth gives the constant of the large solenoid. The change in solenoid No. 2 is evident in the values of K_s, while No. 4, which was wound on a brass tube, showed no change.

TABLE I

Solenoid	Date	K_s	K
1	Dec. 1931	4.9303	36.863 ± 5
2	Dec. 1931	4.9384	36.873 ± 6
	June 1932	4.9338	36.869 ± 3
3	Dec. 1931	13.8304	36.870 ± 6
4	Dec. 1931	13.8224	36.877 ± 6
	Dec. 1932	13.8224	36.874 ± 4

This „null method" of balancing the field of a standard solenoid against that of the large solenoid can be used only at low fields because of the limited current capacity of the standard solenoids. Therefore it was necessary to make sure that the constant of the large solenoid was independent of the current. In building the

solenoid precautions were taken to prevent the inclusion of any ferromagnetic materials, but there remained the effect of the stresses set up at high fields, and the effect of the rise in temperature. To determine these it was necessary to evaluate the solenoid constant under the actual conditions of operation. This was done by means of a mutual inductance.

The mutual inductance was calibrated by reversing the current in its primary and reading the throw of a ballistic galvanometer. The same throw was then produced by turning a flip coil in the field of a standard solenoid. By plotting the throws against the currents in the standard solenoid and in the primary of the mutual inductance it was possible to set up a correspondence between the currents which produced the same throws of the galvanometer. This produce was then repeated with a larger current in the mutual inductance and with the flip coil in the field of the large solenoid. The method assumes that the mutual inductance is independent of the current, and to obtain some assurance of this two different coils were used. These had considerably different dimensions but no difference could be detected in the results. Although the precision attainable in this way is not equal to that of the null method, this method does measure the field under the actual conditions of operations.

Table II gives the values of the solenoid constant obtained. K_1 is with one mutual inductance coil and K_2 is with the other.

The values in this table have been corrected for the observed rise in temperature of the outside of the solenoid. This correction is evidently insufficient, and it is very probable that the observed temperature was considerably less than the average temperature throughout the coil. However, to find the field under the actual conditions of operation this correction must be removed again. The adopted value is thus uncorrected.

TABLE II

Current in amp.	K_1 Jan. 1932	K_2 March 1933
1	36.862 ± 9	36.868 ± 11
5		36.872 ± 7
15	36.862 ± 15	
150	36.855 ± 9	
190	36.848 ± 15	36.846 ± 9

Adopted value under operating conditions = 36.835 ± 12 gauss per amp.

In all of the calibration and operation the currents were measured with potentiometers and standard resistances determined at the Bureau of Standards but since the same resistances were used in the calibrations and in the exposures on the Zeeman effect, the exact values were of secondary importance.

The Optical Measurements. The source of light was a discharge tube which could be inserted in the solenoid. The discharge was parallel to the magnetic field and the spectrum was observed through the hollow electrodes. Shields prevented the observation of parts of the discharge outside of the center of the field.

The lines used for the precise measurements all showed a triplet structure, and so only two components were visible from the ends of the solenoid. Under these conditions the Fabry-Perot interferometer is ideal for the measurement of the displacement. The plate separations and the field strengths were so selected that the pattern consisted of a series of components almost equally spaced.

The most attention was given to the lines λ 6438 of cadmium and λ 6362 of zinc. Observations were made in which the separation of the components was equivalent to 1.5, 3.5, and 4.5 orders of interference. Thirty two plates on cadmium and twenty one plates on zinc gave $2\Delta\nu/I = 34348 \pm 15$ for cadmium and $2\Delta\nu/I = 34354 \pm 20$ for zinc. $\Delta\nu$ is the displacement of one component from the center and I is the current flowing through the solenoid. When divided by the corresponding values of $\bar{a}$, the effective splitting factor for the lines, the results were $2\Delta\nu/I\bar{a} = 34356 \pm 15$ for Cd and $2\Delta\nu/I\bar{a} = 34355 \pm 20$ for Zn. This shows the effect of the small theoretical correction in correlating these two observed values.

In neon the lines λ 5852 and λ 6074 were measured, but the discharge was not cooled in liquid air and the results are less precise than those on cadmium and zinc. The two lines were selected so that the sum rule applies to the splitting factors and it is not necessary to evaluate each one separately.

In helium the lines λ 6678, λ 5015, and λ 4921 were measured. These require no correction to the g-factor for singlets, but the low atomic weight of helium makes the lines broad at ordinary temperatures. To reduce this width the discharge was coolled in liquid air. Considerable trouble was experienced due to the presence of the π component even when the lines were observed from the ends of the solenoid. This was

traced to internal reflections in the discharge tube and was finally eliminated by suitable screens.

The final results can be tabulated as follows:

Element	Value of e/m in e.m.u. per gram
Zinc .	$1.7570 + 0.0009 \times 10^7$
Cadmium	$1.7570 + 0.0008$
Helium	$1.7564 + 0.0009$
Neon	$1.7580 + 0.0014$
Mean	$1.7570 + 0.0007 \times 10^7$

This value is in the neighborhood of the most recent determinations by other means.

Received 7 Feb. 1935.

ON THE EXCITATION OF RADIATION BY ELECTRON IMPACT AND ON THE PHOTOELECTRIC EFFECT

by O. W. RICHARDSON, London

It is well known that the efficiency E of the excitation of X-rays, measured as the energy of the X-radiation emitted divided by the kinetic energy of the electrons impinging on the target of the X-ray tube, is given by

$$E = AV \tag{1}$$

where A is approximately a constant which is proportional to the atomic number of the target element for ordinary hard X-rays and V is the voltage on the tube. This result was first established experimentally by Beattie[1]) and afterwards vindicated theoretically by the calculations of Kramers[2]). Some recent observations by Mohler and Boeckner[3]) [4]) and Boeckner[5]) [6]) indicate that the intensity of the radiation in the visible and near ultra-violet generated by the impact, on various metallic probes, of the slow electrons present in luminous gaseous discharges is also close to the value given by equation (1). This, as they realise, cannot be strictly true since their intensities (cf. (4) p. 753) bear no simple relation to the atomic number, whereas the constant A is proportional to it. However, all I wish to point out here is that their experiments do show that for a variety of metals (W, Mo, Cs, Ni, Cr, Al, Be, Au-Cs alloy, Th, Pt, Cu, Ag) there is emitted radiation in the visible and ultra-violet whose intensity is of a magnitude not vastly different from that given by equation (1) even when the energy of the impinging

1) Proc. Roy. Soc. A, 89, 314 (1913).
2) Phil. Mag., 46, 836 (1923).
3) Bureau of Standards Journal of Research, 6, 673 (1931).
4) Ibid., 7, 751 (1931).
5) Ibid., 9, 413 (1932).
6) Ibid., 9, 583 (1932).

electrons is as low as 1 volt in some cases and 2 volts in others. This shows that when the *energy* of the radiation generated is under consideration the approximate straight line which represents equation (1) when the efficiency E is plotted against the voltage V manages somehow to approach the voltage axis at a point very close to the origin ($V = 0$) much as though it had continued almost straight the whole way from the hard X-ray region. However, according to an observation by Holweck [7] the efficiency for soft X-rays excited from a tungsten target by 120 volt electrons is only of the order of 1 per cent of the amount calculated from equation (1). This is reasonable because one would expect the field in which these slow electrons move in the metallic tungsten to be more like that of a nucleus with $Z = 1$ than one with $Z = 74$. This shows that the curve connecting efficiency and voltage cannot be approximately a straight line all the way from the hard X-ray region to the visible but that the curve somewhere in the soft X-ray region must lie a long way below this straight line. One of the ways in which this comes about is suggested by Mohler and Boeckner's curves of voltage variation of monochromatic intensity (Figs. 5 and 6 of reference (4)). These show little variation with different wave lengths but most have a tendency to flatten out at the higher voltages (above about 6 volts) and have very various shapes of a kind which suggest that in this very low energy region the electrons are abnormally efficient around certain voltages.

For many years experiments have been going on in my laboratory — [8] [9] [10] [11] [12] [13] — by which these and some related questions have been studied by a photoelectric method which has particular advantages if it is desired to investigate the emission of X-rays from solids free from the much more easily excited emissions from gases and vapours. In these experiments an electron current i_t from an incandescent cathode is drawn to an X-ray target A and a limited

---

7) De la lumière aux rayons X, p. 71, Paris (1927).
8) O. W. Richardson and F. S. Chalklin, Proc. Roy. Soc. A, 110, 245 (1926).
9) O. W. Richardson and F. S. Robertson, Proc. Roy. Soc. A, 115, 280 (1927).
10) O. W. Richardson and F. S. Robertson, Proc. Roy. Soc. A, 124, 190 (1929).
11) V. Nakaya, Proc. Roy. Soc. A, 124, 616, (1929).
12) L. P. Davies, Proc. Roy. Soc. A, 119, 543 (1928).
13) G. B. Bandopadhyaya, Proc. Roy. Soc. A, 120, 46 (1928).

beam of the resulting radiation, after passing through a transverse electric field to remove any charged particles which may be present, is allowed to fall on a metallic plate B from which the total photoelectric emission i_p is then measured. It is essential for success that this apparatus should be maintained in a vacuum with the pressure not more than 10^{-7} mm. of mercury as at 10^{-5} mm. pressure the photoelectric current coming from the radiation generated by the gas is as large as that caused by the solid target. With this arrangement we have investigated in (8)—(13), among other things, the ratio i_p/i_t as a function of the primary voltage V on the tube for a large number of elements as X-ray targets and a variety of photoelectric detectors from $V = 6000$ volts downwards.

Although the radiation under investigation has a complicated spectrum one would expect that i_p/i_t as a function of V would follow the same course as the efficiency E of equation (1). This point is discussed in (8) § 6 and also by E. Rudberg in [14]) Chapter III. Broadly speaking, it does so. Up to 6000 volts we are still in the soft X-ray region where the efficiency of the various elements at a given voltage is a periodic function of the atomic number (see (9) and (10)) instead of being proportional to it as equation (1) requires. However, if we keep to any particular target element the value of i_p/i_t rises steadily with V but the curves of i_p/i_t vs. V are not straight lines; they are convex towards the voltage axis at the lower voltages and concave at the higher with an inflexion between. The convex feature where i_p/i_t is rising more rapidly than if it were proportional to V is probably due mainly to two things (1) an increase, particularly in the lowest part of the range of V, of the photoelectric efficiency of the excited radiation as its frequency increases and (2) an increase in the „effective" atomic number of the target, equivalent to an increase in the constant A of equation (1), as the energy of the primary electrons increases. The concave feature at the high voltages is probably due to the last mentioned effect being more than counterbalanced by a diminution in the photoelectric efficiency of the radiation, when measured as in this method by the sum of the primary, secondary, tertiary, etc. electrons it liberates, which sets in at the higher frequencies. In addition to these features there are, particularly in the low voltage region, numerous minor changes of slope in the

14) Kungl. Svenska Wetensk. Handl., 3 Ser., Bd. 7, No. 1, p. 1 (1929).

curves. This „fine structure" is due to a variety of causes and I do not propose to discuss it here.

There is one interesting feature of these i_p/i_t vs. V graphs which I have been familiar with for several years although it has attracted little attention. The curves do not approach the V axis at the point $V = 0$ but at a value of V which is quite considerable. For example, if we consider the case of carbon shown in Fig. 5*c*, p. 255 of reference (8) we find that the values of i_p/i_t at the lowest voltages are related with V as follows:

TABLE I

i_p/i_t (in arbitrary units)	0.7	1.1	1.5	2.0	2.4	2.8
V (volts, „uncorrected")	18	21	24	27	30	33

Evidently i_p/i_t is approaching zero at V equal to about 13 volts instead of $V = 0$. In the case of graphitic carbon if V is the uncorrected potential between the hot cathode and the target, eV is very nearly equal to the actual kinetic energy of the electron just outside the carbon. In general these uncorrected potentials, which are the potential differences actually read on a voltmeter placed between the cathode and the target, involve the (often unknown) contact potential difference between the materials of the cathode and the target as well as some other smaller corrections. In this subject it is usual to express the electron energies in terms of the corrected potential V_c (reference (8) p. 256) which is free from this ambiguity. This is such that eV_c represents the kinetic energy which the electron would have on reaching the deepest unoccupied level (or the highest occupied level) of the Sommerfeld distribution of the conduction electrons. In fact

$$eV_c = eV + \qquad 2kT \tag{2}$$

where φ is the work function of the hot cathode whose temperature is T°K and k is Boltzmann's constant. $\varphi + 2kT$ is equal to 4.88 electron volts for tungsten at 2000°C so that the values of V_c would be about 5 volts higher than the corresponding values of V given in Table I.

The fact that the i_p/i_t curves, which are in general practically straight lines over such a small range of voltage as that we have been considering, were approaching the voltage axis at quite appreciable

positive values of V seemed rather surprising. One might have expected them to be pointing to a negative rather than to a positive value of V. An electron at rest outside the target will presumably have work done on it by an amount at least equal to the work function φ of the target when it enters and this could result in the emission of radiation. According to the usual view of the diffraction of slow electrons at the surfaces of metallic crystals the work would be a somewhat larger quantity namely $A \approx \varphi + \mu$ where μ is the range of the occupied Sommerfeld [15]) levels.

Some two or three years ago I decided that this question was of sufficient interest to warrant further investigation. Accordingly I started with the help of Mr. Bhawalkar, one of my research students, to examine the approach to the voltage axis of the i_p/i_t curves for a considerable number of different elements. A full account of these experiments will be published elsewhere. Here I only wish to mention some of the results. In all cases the i_p/i_t vs. V curves were practically straight lines as far as a value of i_p/i_t equal to about 10 times that of the lowest value of i_p/i_t measured; so that there can be little doubt that the point, whose corrected potential I call V_0, at which these lines intersect the voltage axis does mean something definite. At the same time the i_p/i_t curves do not actually intersect the voltage axis on the continuation of this straight line but there is a kind of tail in a region where it was impracticable to make measurements in most of the experiments. I shall say something about this tailing off later. The chief difficulties of the experiments arise from the difficulty of getting large enough thermionic currents at such low voltages, the smallness of the photoelectric currents, the drastic requirements as to purity and cleanliness of the materials and the maintenance of the requisite very high vacuum conditions.

The values of V_0 for the eleven elements examined up to the present are given in the last row but one of Table II. The values for Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ta and W were all got with a photoelectric plate of Cu, that for K with a W photoelectric plate. With Al, photoelectric plates of Cu and Ni, and with Na, of Ni and W were used. These interchanges of the photoelectric plate did not alter V_0. Some experiments with a Ni target and a W photoelectric plate gave a slightly lower value for V_0, 14.9 instead of 15.7 volts. It will be noted

15) Zeitschr. für Physik, 37, 1 (1928).

that the values of V_0 for all the elements in the table except Na, K, Al and C lie within the narrow limits of 13.2 and 15.8 volts. The four elements Na, K, Al and C are those for which, unfortunately, there happen to be special difficulties about getting rid of parasitic gas effects so that there may be room for further experimental investigation in connection with them. However, we have no tangible reason for suspecting these data. In the fourth row of Table II under $\nu_a = A$

TABLE II

Element	Na	K	Al	Fe	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Ta	W	C
ν_0 (body centred)	8.10	5.56		8.4						14.0	15.1	
ν_0 (face centred)			9.14		11.5	11.9	12.0	11.5	9.1			
$\nu_a = A$	5.7	7.3	17.0	14.0	14.0		16.0	13.5	14.0		12.0	
$\nu'_g = 2\sqrt{\nu_a \nu_0} - \nu_0$	5.50	7.17	16.0	13.8	14.0		15.7	13.5	13.5		11.9	
V_0 (corrected)	5.5	8.2	16.9	13.9	13.9	13.5	15.7	14.7	13.2	15.8	15.4	ca 18
Atomic Number	11	19	13	26	26	27	28	29	47	73	74	6

are the values in volts of the potential barrier of the target elements as measured by R u p p [16]) by the electron diffraction method (the value for Na, not given by R u p p, is the value got from S o m m e r f e l d's μ by assuming $A = \mu + \varphi$ and may not be quite the same physical quantity as the others). It will be seen that these values are all very close to the values of V_0 for *the same target element*. The greatest discrepancy is in the case of W but it is not sure that this exceeds the combined uncertainty of both sets of data.

There is, however, another set of quantities to which the values of V_0 are very close. In the theory of the photoelectric effect put forward by T a m m and S c h u b i n [17]) there is, in addition to the ordinarily observed photoelectric threshold which they regard as due to the onset of a surface photoelectric effect, a second threshold ν'_g at a higher frequency due to volume absorption of the radiation. The value of this second threshold is given, for metals crystallising in the cubic system by

$$\nu'_g = 2\sqrt{\nu_a \nu_0} - \nu_0 \tag{3}$$

where

$$\nu_0 = h/2ma^2 \tag{4}$$

a being the lattice constant of the cubic crystal. The values of ν_0 calculated from the table of lattice constants in C o m p t o n's „X-rays and Electrons" are set out in equivalent volts in the 2nd

16) Leipziger Vorträge (1930).

17) Zeits. für Physik, 68, 97 (1931).

and 3rd rows of Table II. These combined with the values of ν_a in the 4th row give the values of ν'_g in the 5th row. These also will be seen to be quite close to the values of V_0 for *the same target element* which are set out in the 6th row.

[It may be thought that whether V_0 is equal to ν_a or not or whether V_0 is equal to ν'_g or not, what Table II does prove is that ν'_g $(= 2\sqrt{\nu_a\nu_0} - \nu_0) = \nu_a$, from which would follow the remarkable result that $\nu_a = \nu_0 = h/2ma^2$. A glance at the upper part of the table shows that this is a fallacy. The reason is that the quantity $2\sqrt{\nu_a\nu_0} - \nu_0$ is very nearly $= \nu_a$ over a wide range of values of ν_0. It is easy to show mathematically that this must be so but I will not take up the space. The only remark I wish to make is that Table II exhibits in a very convincing way the dangers which beset an experimenter when he tries to give a theoretical interpretation to the numerical data supplied by his experiments.]

The ratio i_p/i_t [18]) is a measure of the product of two things — (1) the efficiency ξ of the generation of radiation by electron impact at the target A and (2) the efficiency η of the liberation of electrons by this when it falls on the photoelectric target. In the range of voltage V, to which the experiments I have been considering refer, this product $\xi\eta$ is proportional to $V - V_0$. On the face of it the data in Table II make V_0 depend only on the material of the target A and not on that of the photoelectric plate B. This would mean that there is a sharp rise in the efficiency ξ in the neighbourhood of V_0 but no similar change in the photoelectric efficiency η over any part of this range. I do not believe that this conclusion, certainly as regards η and possibly also as regards ξ, can be accepted without further evidence. The values for the elements Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ta and W which are the easiest to free from gases and vapours under the experimental conditions give values of V_0 which hardly differ by more than the possible combined errors of measurement. It is possible that these values were all determined mainly by a change in η at the copper photoelectric plate near their mean value 14.6 volts. As regards the other elements I think that the values of V_0 for Na and K should be regarded as provisional and not made the basis of any definite conclusions until they have been confirmed by independent experiments in which the possibility of vaporisation of these comparatitively volatile elements is ruled out. The high value for Al may be

18) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. A, 119, 542 (1928).

connected with the fact that the ionisation potential of the ion Al + is 18.17 volts [19]). The value for C is probably too rough to be regarded as evidence on this point.

As a matter of fact a careful scrutiny of our data for Na reveals definite evidence of an increase in slope of the i_p/i_t vs. V curves at about 15 volts which may well be characteristic of the photoelectric detector. In the case of K we have too few data to draw any conclusions here.

There is evidence on this point from another direction. Kenty [20]) has measured the photoelectric yields, from W, W—O, Mg, Ni and constantan, for the resonance lines of A, Ne and He which lie in the Schumann region at frequencies equivalent to 11.6, 17 and 21 volts respectively. In the particular case of a Ni X-ray target and a W photoelectric plate we have been able to extend our measurements of i_p/i_t ($\sim \xi\eta$) to the „tail'' which exists below the voltages at which i_p/i_t is $\sim V - V_0$. The values for the voltages equivalent to Kenty's line frequencies are given in the 2nd row of Table III and his yields, which are $\sim \eta$ are set out in the 3rd row. As will be seen from the 4th row the ratio of i_p/i_t and y is constant within the limits of experimental error. If this were all we should conclude that the sharp increase in i_p/i_t was due to a change in η from a small value towards unity in the neighbourhood of V_0. Unfortunately much the same result is got if we use Kenty's yields for Ni instead of for W so that the change might be occurring at the X-ray target after all.

TABLE III

V	11.6	17	21	volts
i_p/i_t	0.02_3	0.08_0	0.18_0	$\times 10^{-10}$
percentage yield y.	0.7	2	5	for W (Kenty)
$i_p/i_t \div y$	0.033	0.04	0.036	

I am afraid this paper puts more questions than it answers. The reason is that when we set out to make the experiments we did not know what to expect; so that the experiments were not designed to elucidate the results which were ultimately obtained. Now we have got some facts we can devise different experiments to find out what they mean. I think there is no doubt that the questions raised by the facts already to hand are of considerable interest.

19) H. N. Russell, Nature 113, 163 (1924).
20) Phys. Rev. 44, 891 (1933).

Received: 9 Feb. 1935

ÜBER DIE IONISIERUNGSSPANNUNGEN DER LEICHTEN ELEMENTE

von BENGT EDLÉN, in Uppsala

Die experimentelle Untersuchung der optischen Spektren der leichten Atome ist nun zu einem gewissen Abschluss gelangt und es kann daher von Interesse sein, die Ergebnisse hinsichtlich der schrittweisen Ionisationsspannungen der einzelnen Atome zusammenzufassen.

Die Ionisationsenergie der einzelnen Elektronen in der L-Schale ($n = 2$) konnte für sämtliche Elemente von Li bis F sowie für Na, Mg und Al mit Ausnahme von einzelnen der innersten Elektronen spektroskopisch [1]) festgelegt werden. Bei Ne und Si fehlen Bestimmungen für die fünf innersten Elektronen der L-Schale. Die Ionisierungsspannungen, welche sich nicht durch direkte spektroskopische Messungen erfassen liessen, können mit verhältnismässig guter Genauigkeit geschätzt werden, wenn man $2\sqrt{\nu/R} - (z - a)$ als Funktion von $\log(z-a)$ aufträgt, wobei man angenähert Gerade erhält [2]), die sich gut für Inter- und Extrapolationen verwerten lassen [3]) (siehe Fig. 1). Die Ionisierungsspannungen der L-Schale für die Elemente Li bis Si sind in Tab. 1 zusammengestellt; nach der obigen Methode geschätzte Werte sind durch einen Stern gekennzeichnet. Für $z > 14$ ist bisher kein optisches L-Spektrum beobachtet worden.

---

1) Bei Umrechnung von Wellenzahl auf Elektronenvolt wurde angenommen 1 cm^{-1} = 1,2336 . 10^{-4} Volt. Hinsichtlich der spektroskopischen Unterlagen verweise ich auf Bacher und Goudsmit „Atomic Energy States" sowie auf folgende Arbeiten: B. Edlén, Diss. Uppsala 1934 (Li — O), B. Edlén, Zs. f. Phys. **89**, 179, 597; **92**, 19, 1934; **93**, 433, 1935 (F). J. C. Boyce, Phys. Rev. **46**, 378, 1934 (Ne III). J. Söderqvist, Diss. Uppsala 1934 (Na—Si). I. S. Bowen, Phys. Rev. **39**, 8, 1932 (Si III, P IV); ebenda **45**, 401, 1934 (Cl IV, Cl V). C. C. Kiess, Bur. Stand. Journ. Res. **8**, 393, 1932 (P I). K. Murakawa, Zs. f. Phys. **69**, 507, 1931 (Cl II). V. v. Keussler, Zs. f. Phys. **84**, 42, 1933 (A III).

2) Vorausgesetzt dass $(z—a)$ verhältnissmassig klein ist. Für grossere Werte von $(z—a)$ werden sich die Linien voraussichtlich nach oben krümmen.

3) Da $n\sqrt{\nu/R}$ die effektive Kernladung und a die Anzahl Elektronen im Atomrest ist, kann der Ausdruck $n\sqrt{\nu/R} - (z - a)$ als Abschirmungsdefekt betrachtet werden.

In gewissen Fällen kann es von Wert sein, die gesamte Ionisationsspannung einer Elektronenschale ohne Rücksicht auf die Teilspannungen der einzelnen Elektronen zu kennen. Nach Tab. 1 ist diese Energie (I) für vollständig besetzte L-Schale bei fünf Elementen bekannt. Es ergibt sich, dass $\sqrt{I}$ eine nahezu lineare Funktion von Z ist. In Fig. 2 wurde $\sqrt{I} - 5z + 20$ als Funktion von Z eingetragen und eine Extrapolierung auf $Z = 18$ ausgeführt (siehe Tab. 3).

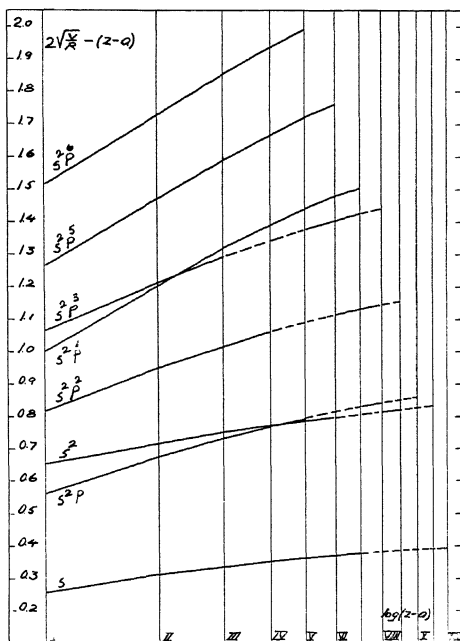



Fig. 1.

Die optischen M-Spektren für $Z > 14$ sind nicht so ausführlich bekannt wie die entsprechenden L-Spektren. Mit Hilfe von Fig. 3, wo der Abschirmungsdefekt wieder als Funktion von log ($z - a$) eingetragen ist, können aber die fehlenden Grundterme extrapoliert werden. In Tab. 2 sind die Ionisierungsspannungen sämtlicher M-Elektronen für $Z = 11$ bis 18 angegeben.

In Tab. 3 sind schliesslich für die 18 ersten Elemente die gesamten

Ionisierungsspannungen jeder Elektronenschale sowie ihre Summen angeführt, welche Summen also die Energie angeben, welche zur Entfernung sämtlicher Elektronen des Atoms erforderlich ist. Die Ionisierungsspannung der K-Schale wurde dabei mit Hilfe der bekannten theoretischen Ausdrücke für wasserstoff- und heliumähnliche Grundterme berechnet.

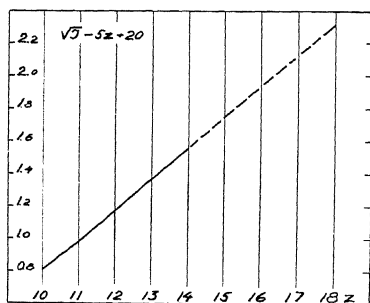
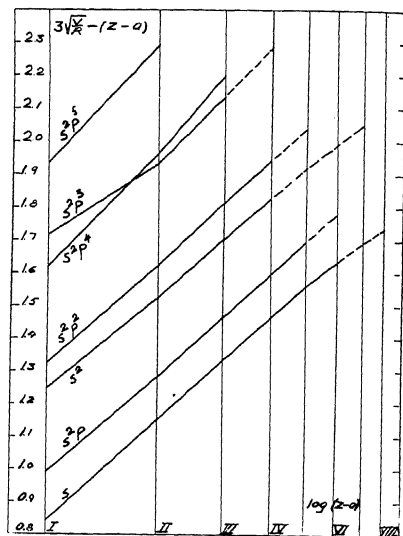



Fig. 2. Fig. 3.

Gemäss dieser Übersicht kann man also sämtliche Ionisierungsspannungen der Elemente in den ersten drei Perioden des periodischen Systems mit einer gewissen Sicherheit angeben, welche doch zunächst durch genauere Untersuchung von Ne und der Elemente mit $Z > 14$ noch zu erhöhen ist.

1) Bei Zusammenstellung von Tab. 1 wurde die Grenzbestimmung sämtlicher Termsysteme überprüft. Dabei ergaben sich einzelne geringfügige Justierungen, wodurch sich allfällige Differenzen zwischen den Werten der Tabelle und früher veröffentlichten erklären.

TABELLE 1

Ionisierungsspannungen der L-Elektronen

Term	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si
$s\ ^2S_1$	5,36	18,12	37,74	64,17	97,40	137,42	184,26	*237,91	*298,32	*365,54	*439,57	*520,34
$s^2\ ^1S_0$		9,28	25,03	47,64	77,08	113,33	156,38	*206,24	*262,92	326,43	*396,64	*473,69
$s^2p\ ^2P_1$			8,26	24,26	47,20	77,02	113,67	*157,12	207,46	264,54	*328,41	*399,06
$s^2p^2\ ^3P_0$				11,20	29,44	54,63	86,72	*125,64	171,30	223,78	283,15	*349,20
$s^2p^3\ ^4S_2$					14,46	34,94	62,35	* 96,68	137,71	185,64	240,40	*301,76
$s^2p^4\ ^3P_2$						13,55	34,81	63,20	98,41	140,47	189,35	244,64
$s^2p^5\ ^2P_2$							17,34	40,76	71,31	108,77	153,11	203,83
$s^2p^6\ ^1S_0$								21,46	47,07	79,74	119,39	165,66

TABELLE 2

Ionisierungsspannungen der M-Elektronen

Term	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A
$s\ ^2S_1$	5,11	14,96	28,31	44,92	64,70	87,62	*113,64	*142,69
$s^2\ ^1S_0$		7,61	18,73	33,30	51,10	*72,03	* 96,07	*123,22
$s^2p\ ^2P_1$			5,96	16,26	30,02	47,07	67,48	* 91,04
$s^2p^2\ ^3P_0$				8,11	19,80	34,38	53,20	* 74,55
$s^2p^3\ ^4S_2$					11,11	23,29	39,71	* 59,51
$s^2p^4\ ^3P_2$						10,31	23,68	40,71
$s^2p^5\ ^2P_2$							12,95	27,72
$s^2p^6\ ^1P_0$								15,68

TABELLE 3

Gesamte Ionisierungsspannungen der Elektronenschalen

	K-Schale	L-Schale	M-Schale	$K + L + M$
1 H	13,53			13,53
2 He	78,61			78,61
3 Li	197,10	5,36		202,46
4 Be	369,74	27,40		397,10
5 B	596,6	71,03		667,6
6 C	877,6	147,27		1024,9
7 N	1212,8	265,6		1478,4
8 O	1602,3	430,9		2033,2
9 F	2046,1	655,5		2701,6
10 Ne	2544,2	949,0		3493,2
11 Na	3096,7	1294,5	5,11	4396,3
12 Mg	3703,5	1694,9	22,57	5421,0
13 Al	4364,9	2150,0	53,00	6567,9
14 Si	5080,7	2658,2	102,59	7841,5
15 P	5851,2	*3220	176,7	9248
16 S	6676,2	*3836	275,2	10757
17 Cl	7556,0	*4506	406,7	12469
18 A	8490,5	*5230	575,1	14296

KOSMOLOGISCHE PROBLEME IM RAHMEN DER G. JAUMANN'SCHEN GRAVITATIONSTHEORIE

von E. LOHR, Deutsche Technische Hochschule in Brünn (Tschechoslowakei)

Am 11. Jänner 1912 legte G. Jaumann der Wiener Akademie seine 88 Druckseiten umfassende Abhandlung „Theorie der Gravitation" [1]) vor, nachdem er das zugrundeliegende Nahewirkungsgesetz schon im März 1911 [2]) publiziert hatte. Er war der erste, der auf Grund seiner Gravitationstheorie die anomale Periheldrehung des Merkur befriedigend zu erklären vermochte. Aus seiner Theorie konnte ferner auf eine weitgehende Stabilität der Planetenbahnen geschlossen werden. Es ist hier nicht möglich, auf die zahlreichen Einzelerfolge der Jaumann schen Arbeit auch nur hinzuweisen. Von entscheidender Bedeutung für das Folgende sind jene Züge der Theorie, welche es Jaumann ermöglichten, die energetische Stabilität des Sonnensystems verständlich zu machen. Im Folgenden soll nur näher ausgeführt und etwas weiterentwickelt werden, was der Hauptsache nach auch bei Jaumann selbst schon da ist. Ich lege meinen Überlegungen allerdings jene „zulässige" Verallgemeinerung der Theorie zugrunde, die Jaumann im letzten Paragraphen seiner obzitierten Arbeit vorschlägt [3]).

Bezeichnen wir die absolute Gravitationskonstante mit G, die Massendichte mit ρ und das Gravitationspotential mit χ, so folgt, wenn noch $-\rho\nabla\chi$ die Kraft der Gravitation pro Volumeinheit bestimmt, aus der Poisson schen Differentialgleichung des Gravitationsfeldes:

$$4\pi G\rho = \operatorname{div} \nabla\chi$$

1) Wiener Ber. 1912, Bd. CXXI, Abt. IIa, p. 95.

2) Wiener Ber. 1911, Bd. CXX, p. 434.

3) F. Hlučka hat (Zs. f. Phys. **60**, p. 558) die Konsequenzen der verallgemeinerten Fassung durchgerechnet und eine befriedigende Uebereinstimmung mit der Erfahrung auch dort festgestellt, wo die ursprüngliche Theorie nicht ausreichte.

das N e w t o n sche Fernwirkungsgesetz. Der für die Theorie entscheidende Gedanke J a u m a n n s war nun, das Gravitationspotential χ als reale physikalische Zustandsgrösse aufzufassen und demgemäss obige Differentialgleichung durch Hinzufügen eines Fluxionsgliedes $d\chi/dt$ (totaler Differentialquotient von χ nach der Zeit) zu einem *Nahewirkungsgesetze* zu ergänzen. Die verallgemeinerte Formulierung arbeitet mit zwei Gravitationspotentialen χ und χ', welche den Nahewirkungsgesetzen:

$$\begin{aligned} \rho\alpha \frac{d\chi}{dt} + \beta\chi \operatorname{div} \rho\mathfrak{v} + \varkappa\rho &= \operatorname{div} (n\nabla\chi) \\ \rho\alpha' \frac{d\chi'}{dt} + \beta'\chi' \operatorname{div} \rho\mathfrak{v} + \varkappa'\rho &= \operatorname{div} (n'\nabla\chi') \end{aligned} \qquad \text{(I)}$$

gehorchen. $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \varkappa, \varkappa', n, n'$ bedeuten positive Materialkonstanten, welche der Theorie die nötige Anpassungsfähigkeit sichern. Die Gravitationskraft pro Volumeinheit ist jetzt durch $-\rho\nabla(\beta\chi+\beta'\chi')$ gegeben. Die Bewegungsgleichung lautet also:

$$\rho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \rho\nabla (\beta\chi + \beta'\chi') = \text{andere Kräfte} \qquad \text{(II)}$$

$\mathfrak{v}$ bedeutet die Geschwindigkeit, wobei J a u m a n n seinen Rechnungen ein absolutes Koordinatensystem zugrundelegt, dessen Ursprung im Massenmittelpunkt des Sonnensystems liegt und dessen Richtungen sich auf die Hauptrichtungen der mittleren Ekliptik beziehen. Wie ich schon wiederholt dargelegt habe [1]), sind in einer Kontinuumstheorie diskrete Korpuskeln, welche dann in einem „Raume" Ortsveränderungen vornehmen könnten, unvorstellbar. Demgemäss ist auch $\mathfrak{v}$ eine Zustandsvariable, die sich nachträglich als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit relativ stabiler Zustandsstrukturen erweist. Ein näheres Eingehen auf diese Probleme würde hier zu weit führen, erwähnen musste ich sie aber, um die gedankliche Geschlossenheit der Theorie auch in dieser Hinsicht erkennen zu lassen.

Die Glieder $\beta\chi$ div. $\rho\mathfrak{v}$ bezw. $\beta'\chi'$ div $\rho\mathfrak{v}$ wurden von J a u m a n n aus energetischen Gründen in die Gravitationsgleichungen eingeführt, sie ergeben zusammen mit dem aus der Bewegungsgleichung stammenden Gliede $\rho\mathfrak{v} \cdot \nabla(\beta\chi + \beta'\chi')$ die Divergenz des dynamischen Energieflusses der Gravitationsspannungen. Es ist für die Arbeitsweise G. J a u m a n n's charakteristisch, dass er von jedem

1) Atomismus und Kontinuitätstheorie in der neuzeitlichen Physik. T e u b n e r 1928, Ueber Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie, Phys. Zs. **30**, p. 869, 1929.

geschlossenen System von Differentialgesetzen als erste Deduktion die Befriedigung der gerade von ihm scharf herausgearbeiteten Differentialform des Energieprinzips fordert. Das heisst, es muss lediglich aus der Form dieser Differentialgesetze ohne Rücksicht auf besondere Anfangs- und Randwerte

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \mathrm{div}\, \mathfrak{S} = 0 \qquad (1)$$

folgen, worin E die gesamte Energie pro Volumeinheit und $\mathfrak{S}$ den gesamten Energiefluss bedeutet. Diese Forderung wird für das der Gravitationstheorie zugrundeliegende System von Differentialgleichungen exakt erfüllt, wenn man nur in das System die Nahewirkungsgesetze aller Zustandsvariablen einbezieht, deren Veränderlichkeit für die jeweils in Frage kommenden Probleme wesentlich ist. Ausser (I) und (II) wird noch die Dichtegleichung (Kontinuitätsgleichung), die Wärmegleichung und soweit Strahlungen in Betracht kommen, werden alle zur Beschreibung der letzteren nötigen Differentialgesetze dem Systeme zugehören. Genau genommen, braucht man natürlich immer das ganze alles physikalisch-chemische Geschehen beherrschende Gesamtsystem. Praktisch kann und muss man sich bescheiden! Wärme und Strahlung kommen für uns hier nur in energetischer Hinsicht in Betracht. Um die Art und Weise, *wie* sich die Emission und die Absorption der Strahlung vollzieht, brauchen wir uns glücklicherweise nicht zu kümmern. Jaumann kompensiert nun die Glieder $(\varkappa - \varkappa')\,\rho$ der Gravitationsgleichungen energetisch in der Wärmegleichung, das heisst: ein positiver Wert obiger Grösse bedeutet eine *spontane Wärmeproduktion*, ein negativer Wert natürlich eine spontane Wärmekonsumption. Den Weltäther fasst Jaumann als eine Art äusserst verdünnten Gases auf, dem er Trägheit, Gravitationsenergie, Wärmeinhalt, Gasdruck, Zähigkeit, wie auch ein gewisses *Absorptionsvermögen* für die von den Weltkörpern in den Weltraum gesandte Strahlung zuschreibt, wobei sich die Strahlungsenergie in Wärme verwandelt. Da es in einem Kontinuum keinen leeren, das heisst keinen eigenschaftslosen Raum geben kann, entspricht diese Annahme durchaus den Grundsätzen jeder Kontinuumsauffassung [1].

---

[1] Die Beobachtung der „ruhenden" Calcium- und Natriumlinien durch Hartmann und J. S. Plaskett beweist, dass der interstellare Raum tatsächlich mit Materie in äusserst verdünntem Zustande erfüllt ist. Die kontinuitätstheoretische Raumerfüllung unterscheidet sich allerdings grundsätzlich von den korpuskulartheoretischen Vorstellungen.

Ein Vergleich der Gravitationsgleichungen und der Energiegleichung zeigt schliesslich, dass wir

$$\mathfrak{S}_g = -n\,\nabla\chi - n'\,\nabla\chi' \tag{2}$$

als *Energiefluss der Gravitation* anzusehen haben; die Gravitationsenergie pro Volumeinheit ist durch $\rho(\alpha\chi + \alpha'\chi')$ gegeben. Da das Newtonsche Gravitationsgesetz für sich allein schon die Bewegungen in unserem Sonnensystem in hohem Grade richtig darstellt, können die durch die neuen Glieder $\rho\alpha\, d\chi/dt + \beta\chi$ div $\rho\mathfrak{v}$ bezw. $\rho\alpha'\, d\chi'/dt + \beta'\chi'$ div $\rho\mathfrak{v}$ bedingten „anomalen" Divergenzen des Gravitationsfeldes nur kleine Werte haben, wodurch sich die Grössenordnung der Materialkonstanten α, β, α', β' bestimmt. Die Werte der Materialkonstanten brauchen im übrigen innerhalb der Sterne nicht mit den von G. Jaumann (l. c.) und F. Hlučka (l. c.) für die Planeten geschätzten übereinzustimmen. Da die neuen Glieder in (I) klein gegen $\varkappa\rho$ und $\varkappa'\rho$ bleiben, können wir sie, nachdem sie uns die energetische Bedeutung der übrigen Glieder enthüllt haben, in erster Näherung, mit der wir uns *hier* begnügen, wieder vernachlässigen.

Wir setzen im Folgenden stets Kugelsymmetrie voraus. Es folgt dann aus (I) und (II) für das Innere eines Sternes im Abstande r vom Mittelpunkte:

$$\int_{V_r} \varkappa\rho\, dV = \bar{\varkappa}_r M_r = 4\pi r^2 \bar{\mathfrak{r}}\,.\, n\,\nabla\chi \tag{3}$$

$$-\int_{V_r} \varkappa'\rho\, dV = -\bar{\varkappa}'_r M_r = 4\pi r^2 \bar{\mathfrak{r}}\,.\, n'\,\nabla\chi' \tag{4}$$

Die Volumintegrale sind über die Kugel mit dem Radius r zu erstrecken, die in ihr enthaltene Masse ist M_r; $\bar{\varkappa}_r$, $\bar{\varkappa}'_r$ bedeuten die entsprechenden Mittelwerte und $\bar{\mathfrak{r}}$ einen radial nach aussen gerichteten Einheitsvektor. Um die Konstanz der Gravitationskonstanten G zu sichern [1]), machen wir die Ansätze

$$\varkappa = \varkappa_0 + \frac{n}{\beta} f(r) \qquad \varkappa' = \varkappa'_o + \frac{n}{\beta'} f(r) \tag{5}$$

die Grössen $\varkappa_o$, $\varkappa'_o$, n, n', β, β' sollen innerhalb des Sternes konstant sein. $f(r)$ bezeichnet eine Funktion des Radius, die physikalisch etwa durch die Temperatur- oder Dichteabhängigkeit von $\varkappa$, $\varkappa'$ bedingt ist. Aus (3), (4), (5) folgt:

$$(\nabla(\beta\chi - \beta'\chi'))_r = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\beta\varkappa_o}{n} - \frac{\beta'\varkappa'_o}{n'}\right)\frac{M_r}{r^2}\,\bar{\mathfrak{r}} = G\,\frac{M_r}{r^2}\,\mathfrak{r} \tag{6}$$

1) Es wäre aber denkbar, dass G seinen Wert unter extremen Bedingungen, wie sie bei den „weissen Zwergen" sicher vorliegen ,ändert.

Der Forderung der modernen Astrophysik, dass die *spontane Energieproduktion pro Masseneinheit,* die ja hier durch $\varkappa - \varkappa'$ gegeben ist, gegen den Mittelpunkt des Sternes hin anwachsen müsse [1]), können wir durch $f(r)$ genügen, im übrigen entspricht unser Ansatz der „Massen-Leuchtkraft-Beziehung". Diese Energieproduktion wird vom Energieflusse der Gravitation $\mathfrak{S}_g$ geliefert, dessen Quellen, worauf schon G. Jaumann (l. c.) hinwies, im Weltäther zu suchen sind; dort muss also $\varkappa - \varkappa' < 0$ sein.

Wir denken uns die Spiralnebel (Milchstrassensysteme) *gleichmässig* über einen endlichen Kugelraum vom Radius R_1 verteilt, zwischen ihnen und ausserhalb R_1 erfüllt der Weltäther den Raum. Er absorbiert die von den Weltkörpern ausgehende Strahlung in ungeheuren Entfernungen allmählich vollständig. In diesen Entfernungen kann unsere Welt durch eine konzentrische Kugelfläche vom Radius R_2, welche von keinerlei Energiefluss mehr durchsetzt wird, vollkommen abgeschlossen gedacht werden. Jenseits von R_2 hat man sich den Weltäther in einem *Grenzzustande* seiner Eigenschaften zu denken. Insbesondere muss in ihm $\varkappa - \varkappa' = 0$ sein, da er sonst Energiequelle und $\beta/n = \beta'/n'$ sein, da er sonst Kraftquelle bliebe. Jede Energieaufnahme würde aber sofort $\varkappa - \varkappa'$ negativ werden lassen, womit der Rücktransport der Energie durch den Gravitationsenergiefluss auch in diesen Gegenden begänne.

Das Zusammenwirken zweier entgegenlaufender Energieflüsse (Strahlung und Gravitation), und *nur* ein solches, vermag das Weltall *auf die Dauer* zu stabilisieren [2]). Natürlich drängt sich da die Frage nach der Geltung des Entropieprinzipes auf [3]). Fassen wir den Weltäther als einheitlichen Zustandsraum sehr tiefer Temperatur auf, dann besteht im Rahmen der Jaumannschen Konzeption zweifellos die Möglichkeit, dass weiter nichts geschieht, als dass sich Teile des Weltäthers weiter abkühlen und dass sich dafür ein Stern weiter erwärmt. Wäre es aber so unwahrscheinlich, dass der aus irdischen Erfahrungen gewonnene Entropiesatz im Aether des Weltraumes ver-

---

1) Vergleiche etwa A. Eddington, „Der innere Aufbau der Sterne". Springer 1928, p. 151 oder die entsprechenden Vorträge in Grotrian-Kopff, „Zur Erforschung des Weltalls", Springer 1934.

2) Das Russell-Diagramm braucht dann nicht gerade im Sinne einer schematischen Sternentwicklung gedeutet zu werden.

3) E. Lohr, Wiener Denkschr. 93, p. 419, 1916. Vom Standpunkte der Einsteinschen Gravitationstheorie behandelt R. C. Tolman das Problem der Weltentropie in einer Reihe interessanter Arbeiten, Phys. Rev. 1931 u. f.

sagt? Keinesfalls würde die Durchbrechung des Entropieprinzips im Weltäther und *nur* in ihm für die irdische oder auch für die Stellarphysik eine Einbusse bedeuten.

Auf eine wichtige Entwicklungsmöglichkeit der Theorie soll hier hingewiesen werden. Das Glied $(\varkappa - \varkappa')\rho$ muss natürlich energetisch kompensiert werden und in dieser Notwendigkeit liegt ja gerade die Stärke der Theorie, es muss aber nicht unbedingt oder nicht ausschliesslich in der Wärmegleichung kompensiert werden. Es können mannigfaltigere Energieverwandlungen ins Spiel kommen; selbst die „Zerstrahlung" und Wiedergewinnung von Materie (Kompensation in der Dichtegleichung) liegen durchaus im Bereiche der Theorie.

Wir wollen nun zeigen, dass lediglich durch eine sinngemässe Spezialisierung der Annahmen aus der von G. Jaumann 1912 geschaffenen Theorie auch *die Ausdehnung bezw. eine periodisch wechselnde Expansion und Kontraktion des Weltalls* gefolgert werden kann.

Wenden wir Gleichung (6) jetzt auf unseren Raum mit dem Radius R_1 an, indem wir zur Vereinfachung der Rechnung die Masse der Spiralnebel gleichmässig über ihn verschmiert denken. Die entsprechende räumlich konstante Massendichte sei ρ_s. Ohne die Wirkung des Weltäthers folgt dann als Anziehungskraft pro Masseneinheit

$$-\mathfrak{F} = \frac{4\pi}{3} G\rho_s \mathfrak{r} \qquad \text{(innerhalb } R_1) \qquad (7)$$

$$-\mathfrak{F} = G\frac{M}{r^3}\mathfrak{r} \qquad \text{(ausserhalb } R_1 \qquad (7a)$$

worin M die Gesamtmasse der Welt ohne Weltäther bedeutet. Soll in endlicher, wenn auch noch so grosser Entfernung die Gravitationskraft exakt verschwinden, so müssen, worauf schon G. Jaumann (l. c.) hinwies, vom Weltäther *abstossende Gravitationswirkungen* ausgehen. Aus der Tatsache $\varkappa - \varkappa' < 0$ allein folgt das allerdings nur, wenn wir im Weltäther allgemein $(\beta/n)_a = (\beta'/n')_a$ voraussetzen, was wir nicht tun wollen. Wir brauchen Verfügungsfreiheit nicht nur, um die neuen Glieder von (I) im Weltäther klein gegen $\varkappa\rho$ bezw. $\varkappa'\rho$ halten zu können, sondern auch um Zustände des Weltäthers nicht unmöglich zu machen, in denen er trotz negativer Werte von $\varkappa - \varkappa'$ entweder gar keine oder sogar anziehende Gravitationswirkungen ausübt. Wir führen analog zu (3) und (4) Mittelwerte ein und erhal-

ten statt (7) und (7a) für räumlich hinreichend konstantes β,

$$-\mathfrak{F} = \left|\frac{4\pi}{3} G\rho_s - \frac{1}{3}\left(\frac{\beta'_r}{n'_r}\bar{\varkappa}'_r - \frac{\beta_r}{n_r}\bar{\varkappa}_r\right)\bar{\rho}_r \right. \tag{8}$$

$$-\mathfrak{F} = \left[G\frac{M}{r^3} - \frac{1}{3}\left(\frac{\beta'_r}{n'}\bar{\varkappa}'_r - \frac{\beta_r}{n_r}\bar{\varkappa}_r\right)\bar{\rho} \right. \tag{8a}$$

Im Falle der statischen Lösung müsste das zweite Glied in (8) räumlich konstant, das zweite Glied in (8a) vermehrt um den hier nicht mehr zu vernachlässigenden Strahlungs- und eventuell Gasdruck mit $1/r^3$ proportional sein. Der Weltäther jenseits R_1 muss dann zur Überwindung der Druckkräfte schon eine geringe Gravitationsanziehung ausüben. Nimmt man an, dass steigende Dichte des Weltäthers im Sinne abnehmender Gravitationsanziehung bezw. zunehmender Abstossung wirkt, so entspricht die statische Lösung, wenn sie infolge irgendwelcher Reibungskräfte überhaupt zustande kommen kann, einem stabilen Zustande. Bei der Behandlung der nichtstatischen Lösung können wir uns auf die Untersuchung der Verhältnisse im Raume diesseits R_1 beschränken, von dem Weltäther jenseits R_1 nehmen wir an, dass er die Bewegung ohne merkliche Rückwirkung auf den Raum diesseits R_1 mitmacht. Wir setzen die Dichte des Weltäthers ρ_w diesseits R_1 räumlich konstant und seine Materialkonstanten als Funktionen von ρ_w voraus. Dann lautet die Bewegungsgleichung, da

$$\frac{\rho_s}{\rho_w} = \eta = \text{konst} \tag{9}$$

gesetzt werden kann, wenn wir von eventuellen Reibungskräften absehen:

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + f(\rho_w)\,\mathfrak{r} = 0 \tag{10}$$

Wir werden uns im Folgenden auf den Ansatz

$$+\frac{1}{3}\left(\frac{\beta'}{n'}\varkappa' - \frac{\beta}{\;}\varkappa\right)\rho_w = (a'_1\,\rho_w + a_2\,\rho_w^\nu) \tag{11}$$

also

$$f(\rho_w) = \left(\frac{4\pi}{3}G\eta - a'_1\right)\rho_w + a_2\,\rho_w^\nu = a_1\,\rho_w - a_2\,\rho_w^\nu \tag{11a}$$

beschränken. Im einfachsten Falle $a_2 = 0$, $4\pi/3\ G\eta < a'_1$ wäre dau-

ernd eine abstossende Gravitationskraft [1]) wirksam, welche den Weltäther und die Weltsysteme innerhalb des sich vergrössernden Radius R_1 in einer der Beobachtung entsprechenden Weise auseinandertreiben würde. Wir gehen aber von der allgemeinen Form (10) aus und setzen

$$\frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \mathfrak{v} = b\,(\rho_w)\,\mathfrak{r} \tag{12}$$

Dann folgt aus (10)

$$\frac{\partial b\,(\rho_w)}{\partial t} + b^2(\rho_w) + f(\rho_w) = 0 \tag{10a}$$

$$\frac{\partial b}{\partial \rho_w}\,\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + b^2 + f = 0 \tag{10b}$$

Setzen wir (12) in die Dichtegleichung ein, so erhalten wir:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = -\operatorname{div}\,(\rho_w\,\mathfrak{v}) = -3\rho_w\,b \tag{13}$$

(10*b*) und (13) ergeben:

$$\frac{\partial b^2}{\partial \rho_w} - \frac{2}{3}\,\frac{b^2}{\rho_w} - \frac{2}{3}\,\frac{f}{\rho_w} = 0 \tag{14}$$

Nach Integration der linearen Differentialgleichung (14) folgt aus (13):

$$\left(\frac{\partial \rho_w}{\partial t}\right)^2 = 9\left[-C\rho_w^{8/3} + \frac{2}{3}\,\rho_w^{8/3}\int f(\rho_w)\;\rho_w^{-5/3}\,d\rho_w\right] \tag{15}$$

C bedeutet eine Integrationskonstante.

Eine periodische Bewegung erhalten wir, wenn $f(\rho_w)$ für kleine Werte von ρ_w positiv, für grosse negativ wird. In unserem speziellen Ansatze wählen wir also jetzt $a_1 > 0$, $a_2 > 0$ und $\nu > 1$. Es überwiegt dann im Zustande der Kontraktion die Abstossung, im Zustande der Expansion die Anziehung. Die weitere Auswertung von (15) wird rechnerisch besonders einfach für $\nu = 4/3$. Setzen wir noch $\rho_w^{1/3} = x$, bezeichnen den Maximal- bezw. Minimalwert von x durch x_0 bezw. x_1 und führen

$$z^2 = \frac{x_1}{x_0}\,\frac{x_0 - x}{x - x_1} \tag{16}$$

[1]) Den oben dargelegten Ausbau der Jaumannschen Gravitationstheorie habe ich erstmals im November 1933 vorgetragen.

ein, so folgt nach elementarer Integration aus (15)

$$z = \tan \frac{\sqrt{a_2}\,(x_0 x_1)^{3/2}}{x_0 + x_1} - \frac{x_0 - x_1}{x_0 + x_1}\,\frac{z}{1 + z^2} + \chi \tag{17}$$

worin χ die Integrationskonstante bezeichnet. Fordern wir für $t=0$ $z = 0$, also $x = x_0$ (grösste Kontraktion), so ergibt das $\chi = 0$. Die grösste Dilatation $z = \infty$, $x = x_1$ wird zur Zeit

$$\tau = \frac{\pi}{2}\,\frac{x_0 + x_1}{\sqrt{a_2}\,(x_0 x_1)^{3/2}} \tag{18}$$

erreicht. Wir schreiben $x_1 = \varepsilon x_0$, $x = \alpha x_0$ und setzen $\varepsilon \ll 1$ voraus. Dann gilt genähert $a_1/a_2 = x_0/2$. α charakterisiert den gegenwärtigen Zustand, zu dem der beobachtete Hubblesche Wert $b_{gegenw.} = 1.8 . 10^{-17}\ \mathrm{sec}^{-1}$ gehört. Da ja die Form der Funktion $f(\rho_w)$ nur versuchsweise und möglichst einfach angesetzt wurde, können die folgenden Formeln und Zahlenangaben nur den Sinn haben, zu zeigen, dass man unter an sich vernünftigen Annahmen zu grössenordnungsgemäss vernünftigen Werten gelangt. Wir wollen demgemäss mit Rücksicht auf die tatsächlich beobachteten hohen Geschwindigkeiten annehmen, wir befänden uns gerade im Zustande maximaler Geschwindigkeiten. Dann folgt aus (10) und (11a) $f = 0$, $\alpha = \frac{1}{2}$. Wir wollen ferner als grösste Geschwindigkeit eines Spiralnebels $v = b_{gegenw.} R_{1\,gegenw.}$ die Lichtgeschwindigkeit annehmen [1]. Aus (12) und (13) folgt:

$$\text{konst} = r \rho_w^{1/3} = r_0 x_0 = r_1 x_1 \tag{19}$$

also

$$R_{1\,gegenw.} = \frac{1}{\alpha}(R_1)_0 = 2\,(R_1)_0$$

Aus (13) und (15) folgt für b:

$$b = \sqrt{a_2}\,x_0^2\,\alpha\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \text{ und } x_0^2\sqrt{a_2} = \frac{b_{gegenw.}}{\alpha\sqrt{\alpha(1-\alpha)}} = 7{\cdot}2 . 10^{-17}\ \mathrm{sec}^{-} \tag{20}$$

Aus (12), (19) und (20):

$$(R_1)_0 = 1{\cdot}08\,\alpha\sqrt{\alpha(1-\alpha)}\ 10^9\ \text{parsec} = 270.10^6\ \text{parsec} \tag{21}$$

Eddington erhält für die entsprechende Grösse 328.10⁶ parsec. Für τ berechnet man aus (18) und (20)

$$\tau = 2{\cdot}8 . 10^9\,\alpha\sqrt{\alpha(1-\alpha)}\,\varepsilon^{-3/2}\ \text{Jahre} = 0{\cdot}7 . 10^9\,\varepsilon^{-3/2}\ \text{Jahre} \tag{22}$$

---

1) Da die Beschränkung auf Lichtgeschwindigkeit in der Jaumannschen Theorie nicht verankert ist, sich also in den Formeln auch nicht auswirken kann, besteht kein Zwang für diese Annahme.

Eine leichte Näherungsrechnung ergibt aus (16), (17) und (20), solange $\alpha \gg \varepsilon$ bleibt, für die seit dem Zustande grösster Kontraktion verflossene Zeit:

$$t = 2{\cdot}3 \left[(1 - \alpha^2) - \frac{1}{2}(1 - \alpha) \right] . 10^9 \text{ Jahre} = 1{\cdot}15 \,.\, 10^9 \text{ Jahre} \tag{23}$$

Natürlich kann man die hier entwickelten Vorstellungen auch den schönen Untersuchungen H. V o g t's[1]) und H. L a m b r e c h t's[2]) über die Dynamik der Spiralnebel (die ich leider erst kürzlich, nach Abschluss obiger Rechnungen kennen lernte) zugrundelegen. In der Umgebung eines kugelsymmetrisch aufgebauten Nebelkernes wird ein zu (8*a*) analoges, aber jetzt auf den Raum innerhalb R_1 bezogenes Kraftgesetz gelten müssen:

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \left[G \frac{M}{r^3} - (a_1' \rho_w + a_2 \rho_w^{\nu}) \right] \mathfrak{r} = 0 \tag{24}$$

Es ist zu erwarten, dass ρ_w in der Umgebung eines Nebelkernes *über* dem kosmischen Mittelwert liegende Werte annimmt. Rechnet man mit den kosmischen Mittelwerten und ist $a_1' \rho_w + a_2 \rho_w^{\nu} = a'$ aus der Theorie der Spiralnebel bekannt, so ergibt sich aus (10*a*), (20) und (15)

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{2} b^2_{gegenw.} + a' - \frac{4\pi}{3} G\rho_s & \\ b^2_{\rho} \qquad\qquad\quad \frac{4\pi}{3} G\rho_s & \end{array} \tag{25}$$

Für $\alpha = \frac{1}{2}$ und $a' = 4.10^{-34}$ sec^{-2} würde $\rho_s = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-27}$ g/ccm folgen.

Eingegangen: 12 Feb. 1935

1) A. N. 247, p. 169; 245, p. 281; 243, p. 405.
2) A. N. 254, p. 113.

SUR LE CHANGEMENT DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DES LIQUIDES ISOLANTS SOUMIS À DES CHAMPS MAGNÉTIQUES INTENSES

par M. A. COTTON

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire des Recherches Physiques)

Au mois de septembre 1934 M.M. Arkadius Piékara et Maurice Schérer ont constaté, en utilisant le grand Electro-aimant de Bellevue, un changement sous l'influence d'un champ magnétique de la constante diélectrique des liquides isolants. M. Piékara ayant dû retourner en Pologne les recherches sur cet effet nouveau ont été interrompues. C'est seulement lorsqu'elles auront été reprises que l'on pourra en toute connaissance de cause donner l'explication de ce changement remarquable. Je me risquerai cependant à dire quelques mots ici des hypothèses que l'on peut faire en vue de cette explication, car j'ai été conduit en particulier à me demander si les faits constatés par Piékara et Schérer n'ont pas quelque lien avec le phénomène de Zeeman.

Je rappelle d'abord les faits expérimentaux [1]: Un condensateur dont les plateaux sont parallèles aux faces des pièces polaires de l'électro-aimant contient le liquide étudié. Une méthode de résonance permet de voir, en observant le spot d'un galvanomètre, si la constante diélectrique du liquide change lorsqu'on excite l'électro-aimant. Le champ électrique oscillant servant à la mesure a 600 mètres de longueur d'onde. Dans ces conditions, dès que le champ magnétique longitudinal (parallèle au champ électrique de mesure) a atteint une valeur suffisante, M.M. Piékara et Schérer ont observé de très grandes déviations du spot du galvanomètre indiquant des *accroissements* bien marqués de la constante diélectrique. Les auteurs se sont convaincus que l'effet n'était pas du à des effets parasites (changement dans la conductibilité, variation de la température du liquide etc.).

---

[1] Piékara et M. Schérer, Comptes Rendus t. 199, 1934, p. 840.

Le Tableau suivant montre que les constantes diélectriques ε des liquides étudiés (constantes qui varient de 2 environ pour les premiers liquides jusqu'à 35 environ pour le nitrobenzène) subissent dans un champ de 51000 gauss des changements $\Delta\varepsilon$ qui sont généralement de plusieurs millièmes, et qui sont plus grands encore pour les deux liquides aromatiques étudiés: quinoléine et nitrobenzène:

Empérature 23° Champ 51000 gauss $\lambda = 600^m$

Hexane . . . . . . $\Delta\varepsilon =$	$+1{,}4 \times 10^{-3}$	Tétrachl. de Carbone . $\Delta\varepsilon =$	$+2{,}1 \times 10^{-3}$
Cyclohexane	$+1{,}8 \times 10^{-3}$	Sulfure de Carbone . .	$+2{,}2 \times 10^{-3}$
Toluène	$+1{,}9 \times 10^{-3}$	Quinoléine	$+120 \times 10^{-3}$
Benzène	$+2{,}0 \times 10^{-3}$	Nitrobenzène	$+250 \times 10^{-3}$

Dans le cas du toluène, on a fait décroître l'intensité du champ magnétique et on a obtenu les résultats suivants:

Toluène ($t = 22°$) $\lambda = 600$ m

H (gauss)	51000	35500	24800
$\Delta\varepsilon \times 10^3$	1,89	0,41	0,06

Cette variation extrêmement rapide doit exister aussi pour les autres liquides. En effet d'autres physiciens avaient déjà recherché ce changement magnétique des constantes diélectriques, mais avec des champs ne dépassant pas 25000 gauss: ils avaient obtenu des résultats négatifs dans le cas des liquides qui nous occupent.

Peut on expliquer l'effet par l'orientation moléculaire? Ces essais antérieurs à ceux de M.M. Piékara et Schérer avaient été suggérés par la considération de l'orientation moléculaire par le champ magnétique qui rend compte de la biréfringence magnétique des liquides purs. Si les molécules sont anisotropes et ne sont plus orientées tout à fait au hasard lorsqu'intervient le champ magnétique, on doit s'attendre à ce que sous l'influence de ce champ la constante diélectrique ne soit plus la même dans les diverses directions. On peut prévoir aussi qu'elle ne restera pas la même qu'en dehors du champ, et qu'elle s'en écartera surtout lorsque le champ magnétique appliqué est un champ longitudinal.

Dans un cas intéressant, mais qui n'est pas le cas des liquides ordinaires, on peut dire que le changement ainsi prévu avait été effectivement constaté avant les expériences de Piékara et Schérer. Jezewski d'une part, Kast d'autre part avaient en effet trouvé

que des liquides à l'état *mésomorphe* (par exemple le paraazoxyanisol, le paraazoxyphénétol etc. dans les intervalles de température convenables) ont des constantes diélectriques qui varient très notablement (en décroissant cette fois) sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal. Dans le cas de ces cristaux liquides, la courbe exprimant ces variations avec l'intensité du champ est une courbe „à saturation" et il suffit d'un champ de quelques milliers de gauss pour que la saturation soit pratiquement atteinte. The Svedberg avait trouvé en 1914 que la conductibilité σ de ces mêmes substances à l'état mésomorphe augmentait très nettement sous l'action d'un champ magnétique longitudinal et les courbes trouvées par Kast sont tout à fait semblable à celles tracées, pour σ, par The Svedberg: Il n'est pas douteux que ces actions du champ magnétique sur les liquides à l'état mésomorphe s'expliquent par l'orientation par le champ des éléments anisotropes qui s'y trouvent, éléments beaucoup plus gros, il est vrai, que les molécules et incomparablement plus faciles à orienter.

Mais dans le cas des liquides qui nous occupent l'orientation moléculaire ne parait pas suffire à rendre compte des résultats de Piékara et Schérer. Sans doute le nitrobenzène et la quinoléine, qui se distinguent par la valeur élevée de leur biréfringence magnétique, donnent aussi de grandes valeurs pour les èearts $\Delta\varepsilon$, mais leur constante diélectrique normale, mesurée en dehors du champ, est déjà grande elle même. D'autre part les molécules de benzène, par exemple, et de tétrachlorure de Carbone, très différentes au point de vue de leur anisotropie, donnent des valeurs voisines pour $\Delta\varepsilon$. Enfin la considération de l'orientation moléculaire conduirait à une loi de variation parabolique des $\Delta\varepsilon$ avec le champ: or la variation réellement trouvée est *beaucoup plus rapide*.

Peut on expliquer l'effet par le changement magnétique d'une période propre? Cherchons si l'on peut expliquer ces changements de la constante diélectrique en faisant les deux hypothèses suivantes:

1°. Les liquides étudiés auraient tous dans le domaine hertzien, une bande d'absorption dont la longueur d'onde λ_0 serait *inférieure* à la longueur λ (plusieurs centaines de mètres) des ondes employées pour la mesure de ε, et cette bande influerait sur la dispersion.

2°. Cette bande serait sensible au champ magnétique, mais elle présenterait un effet Zeeman considérablement plus petit, (me-

suré en fréquences), que l'effet Zeeman dans le cas des spectres d'atomes. Nous admettrons que cet effet Zeeman — comme cela arrive effectivement pour des spectres de bandes attribuables aux *molécules*, s'observe tout aussi bien pour les vibrations électriques parallèles au champ magnétique que pour les vibrations perpendiculaires.

Pour montrer que ces hypothèses permettraient de rendre compte qualitativement au moins, des faits observés nous admettrons *a priori* une longueur d'onde λ_0 égale à 40 mètres (valeur que nous discuterons plus loin), et un doublet de Zeeman (mesuré en fréquences) 10000 fois plus petit que l'écart normal. Cette dernière valeur est d'accord avec une estimation de Van Vleck qui prévoyait théoriquement [1]), pour une molécule soumise au champ magnétique, un effet Zeeman qui serait à l'effet Zeeman atomique dans un rapport égal à celui de la masse électronique à la masse nucléaire.

Ecrivons l'équation générale de la dispersion donnant la constante diélectrique ε (carré de l'indice). En dehors du champ magnétique nous l'écrirons:

$$\varepsilon_0 = A + \Sigma \frac{M_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2} + \frac{M_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

en mettant à part le terme se rapportant à la longueur d'onde λ_0 située dans le domaine hertzien. Les autres longueurs d'onde λ_k caractéristiques, celles qui figurent dans les termes groupés dans Σ, sont beaucoup plus petites que λ_0 et *a fortiori* que λ. Nous pourrons négliger leurs variations en calculant la nouvelle valeur ε remplagant ε_0 lorsque le champ est établi. Le terme $M_0/\lambda^2 - \lambda_0^2$ sera le seul qui pourra changer sensiblement; il sera remplacé par deux termes $M/\lambda^2 - \lambda_1^2$, $M/\lambda^2 - \lambda_2^2$ *où* λ_1, représente la plus grande des deux longueurs d'onde $\lambda_1 \lambda_2$ du doublet magnétique. M sera de l'ordre de grandeur de $M_0/2$. Il faudrait connaître la dispersion en dehors du champ magnétique pour qu'on puisse préciser l'ordre de grandeur de M_0 et du terme $M_0/\lambda_2 - \lambda_0^2$.

Pour calculer λ_1 et λ_2 en partant de la grandeur admise pour l'effet

1) Van Vleck, The Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932 page 113. Cette évaluation est faite dans le cas d'une molécule à dipôle permanent (telle que HCl) tournant dans le champ. Dans cet ouvrage l'auteur s'occupait déjà (voir p. 11[illegible]). de la théorie du changement magnétique des constantes diélectriques, estimant qu'on constaterait ce changement grâce aux progrès dans la technique de la production des champs magnétiques.

Z e e m a n ; 1/10000 de l'effet normal (dans l'échelle des fréquences), on ne peut se contenter du calcul approché fait lorsque le changement de fréquence est très petit vis à vis de la fréquence primitive. Dans un champ de 50000 gauss un électron fait autour des lignes de force $6{,}8 \times 10^{10}$ tours par seconde : ce nombre $6{,}8 \times 10^{10}$ représente la fréquence d'une onde hertzienne ayant moins de $\frac{1}{2}$ cm de longueur d'onde. On utilisera pour trouver λ_1 et λ_2 — et d'abord leurs inverses ν_1 et ν_2 — l'équation :

$$\sqrt{\nu_0^2 + Z^2} \pm Z \quad \text{avec} \quad Z = \frac{e}{M} \frac{H}{4\pi c} = 2{,}25 \times 10^{-4}$$

Si on fait le calcul pour $\lambda_0 = 40$ mètres ($\nu_0 = 2{,}5 \times 10^{-4}$) on obtient $\lambda_1 = 90$ mètres et $\lambda_2 = 17{,}8$ mètres.

Le changement de la constante diélectrique est alors donné par la formule :

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = M \frac{}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \cdot \frac{}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + M \left(\frac{}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \right).$$

Au second membre les deux termes sont de signe contraire, le premier qui est positif est nettement que plus grand que le second. Ce premier terme a pour valeur

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \frac{M_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \frac{\lambda_1^2 - \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \times \frac{1}{2}.$$

Il est positif et de l'ordre du terme le plus important parmi ceux exprimant la variation de ε_0 avec la longueur d'onde, multiplié par un facteur qui est environ 9 millièmes. Si on tient compte du second terme on trouve que le facteur est d'environ sept millièmes (0,0075) et que la constante diélectrique mesurée pour la longueur d'onde λ, *augmente* bien sous l'action du champ magnétique, comme l'expérience l'a montré.

On pourrait calculer la valeur absolue du changement si on avait étudié la dispersion du liquide. Mais sans connaître cette dispersion on peut chercher comment $\varepsilon - \varepsilon_0$ varie avec le champ en refaisant le calcul pour d'autres valeurs du champ. En le réduisant à 25000 gauss on trouve $\varepsilon - \varepsilon_0 = 0{,}0018$, c'est à dire un peu moins du quart de la valeur précédente.

La variation avec le champ n'est donc pas aussi rapide qu'il le faudrait : d'autre part nous avons admis pour la longueur d'onde λ_0 une

valeur qui parait certainement grande pour certains des liquides étudiés, le benzène par exemple. Nos connaissances sur la dispersion de ces liquides dans le domaine hertzien sont encore certainement insuffisantes: on considère souvent ces liquides comme transparents et l'effort des expérimentateurs a porté surtout, pendant ces dernières années, sur les constantes diélectriques des électrolytes. Cependant on a, pour admettre que le benzène absorbe des ondes de l'ordre du centimètre, des raisons expérimentales: (d'anciennes mesures de Lampa indiquaient des valeurs de ε supérieures à 3 pour des ondes de longueur d'onde comprises entre 0,8 et 0,4 cm. D'autre part pour des raisons théoriques, Debye a été conduit à admettre que dans les liquides il doit exister des bandes de dispersion anomale de l'ordre du centimètre.

Or en raisonnant de même sur ces ondes courtes on ne trouve pas que leurs changements magnétiques rendraient compte de la grandeur des changements constatés, ni de leur variation très rapide avec le champ. Pour expliquer ce dernier caractère on pourrait il est vrai, combiner les deux explications que nous avons examinées sucessivement, et admettre que ce sont les molécules *orientées* par le champ pour les quelles le champ magnétique modifie les périodes propres (ou bien *introduit* de nouvelles périodes propres) [1]. S'il en était ainsi, le coefficient M varierait lui même en croissant rapidement avec le champ.

Mais il nous parait préférable d'attendre, pour développer une telle explication de ces changements remarquables, que les recherches expérimentales soient poursuivies: il faudrait savoir comment l'accroissement de la constante diélectrique varie avec la longueur d'onde, avec la température, avec l'angle des deux champs, en même temps qu'on s'efforcera de faire des mesures de dispersion: c'est ce que comptent faire M.M. Piékara et Schérer.

Reçu: 15 Feb. 1935

1) L'existence de périodes propres caractéristiques dans un *gaz ionisé* placé dans un champ magnétique, a fait l'objet des études de H. Gutton (Annales de Physique, Xe Série, t. 13, 1930, p. 80), C. Gutton, Annales de Phys., Xe Série, t. 14, 1930, p. 5), E. V. Appleton et Childs, Phil. Mag. 10, 1930, p. 969 et de plusieurs autres depuis. Dans ces cas, les centres chargés sont des *électrons*.

BEMERKUNGEN ZUR THEORIE DES ATOMKERNS

von W. HEISENBERG, Leipzig

Da die Fülle des experimentellen Materials, das über die Atomkerne gesammelt wird, ein immer deutlicheres Bild der Naturgesetze entstehen lässt, die den Bau der Atomkerne beherrschen, so soll im Folgenden versucht werden, eine kurze Zusammenfassung der im Einzelnen längst bekannten theoretischen Gesichtspunkte zu geben, nach denen heute der Bau des Atomkerns betrachtet wird.

Zu diesem Zweck soll ein Vergleich der einfachsten empirischen Daten über die Atomhülle mit den entsprechenden Daten über die Kerne durchgeführt und eine Art von korrespondenzmässiger Analogie zwischen den schon bekannten Gesetzen der Atomhülle und den noch unbekannten der Kerne gesucht werden.

Die Rutherford-Bohrsche Theorie behauptet, das Atom bestehe aus Kern und Elektronen. Diese Aussage wird gerechtfertigt durch die experimentelle Tatsache, dass ein Atom durch Stossversuche in diese Teile: Kern und Elektronen zerlegt werden kann. Dagegen werden die Lichtquanten nicht als Bausteine des Atoms betrachtet, obwohl sie vom Atom emittiert werden können und obwohl sie in der Form des Maxwellschen Feldes, das die Elektronen an den Kern bindet, einen erheblichen Teil zur Gesamtenergie des Atoms beitragen. Zur Rechtfertigung dieses Sprachgebrauchs wird man anführen können, dass bei Stossversuchen *im allgemeinen* keine Lichtquanten das Atom verlassen. Vielmehr werden die Lichtquanten, die etwa in Stossversuchen eine Rolle spielen, im allgemeinen erst lange nach dem Stossprozess, nach dem Ablauf der natürlichen Lebensdauer der angeregten Zustände, vom Atom emittiert, ihre Entstehung hat mit dem Stossprozess unmittelbar nichts zu tun. Man sagt daher zweckmässiger, die Lichtquanten werden vom Atom beim Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen erschaffen; im Atom selbst existieren sie nicht als Individuen; es existiert nur als ihnen zugeordnetes Feld das Maxwellsche Feld von

Kern und Elektronen. Diese ziemlich strenge Scheidung zwischen den Partikeln, aus denen ein Atom besteht und denen, die von ihm erschaffen werden, wird ermöglicht durch die von Bohr als wesentlich hervorgehobene Kleinheit der Strahlungskräfte im Verhältnis zu den Coulombschen Kräften; diese wiederum beruht auf der Kleinheit der Elektronengeschwindigkeiten im Atom gegenüber der Lichtgeschwindigkeit, also letzten Endes auf der Kleinheit von $e^2/\hbar c$.

Sucht man nun in ähnlicher Weise die Struktur der Atomkerne zu beschreiben, so wird man auf Grund der Stossversuche, also hier der Versuche über Atomumwandlung, nur die schweren Teilchen: Protonen, Neutronen und eventuell α-Teilchen als Bestandteile des Atomkerns betrachten. Denn nur diese Partikeln treten unmittelbar als Kerntrümmer nach Zusammenstössen in Erscheinung. Die leichten Teilchen: Elektronen, Positronen und Lichtquanten werden nach den Versuchen über künstliche Radioaktivität und über die Lebensdauern angeregter Kernzustände im allgemeinen erst lange *nach* der Kernumwandlung emittiert, ihre Entstehung hat also mit dem Zertrümmerungsprozess unmittelbar nichts zu tun. Es wird daher zweckmässig sein, von einer Entstehung von Elektronen beim Übergang eines Kerns von einem stationären Zustand zu einem anderen zu sprechen. Dass diese Beschreibungsweise vernünftig ist, wird durch die Versuche von Joliot und Curie, nach denen auch Positronen radioaktiv emittiert werden können, überzeugend dargetan, da es wohl nicht angeht, positive und negative Elektronen gleichzeitig als Kernbausteine zuzulassen.

Ebenso wie ferner die Entstehung der Lichtquanten zusammenhängt mit dem Maxwellschen Feld, das für den Zusammenhalt der Atomhülle sorgt, so muss die Entstehungsmöglichkeit leichter geladener Teilchen aus dem Kern mit der Existenz eines Wellenfeldes verknüpft sein, das dann wieder für den Zusammenhalt des Atomkerns wesentlich sein dürfte. Dies ist auch das Resultat der Fermischen [1]) Untersuchungen über die Theorie des β-Zerfalls und ihrer Erweiterung durch Tamm [2]) und Iwanenko [3]), über die weiter unten noch zu sprechen sein wird. Auch bei den Kernen wird die

1) E. Fermi, Zs. f. Phys. **88**, 161, 1934.
2) I. Tamm, Nature **133**, 981, 1934.
3) D. Iwanenko, Nature **133**, 981, 1934.

reinliche Scheidung zwischen den Teilchen, aus denen der Kern besteht, und denen, die von ihm bei Übergängen erschaffen werden, ermöglicht durch die Kleinheit der „β-Strahlungskräfte" gegen die Wechselwirkungskräfte im Kern, die sich in der Länge der natürlichen Lebensdauern β-aktiver Kerne äussert. Dieser Sachverhalt hängt, wie man z.B. aus der Fermischen Theorie des β-Zerfalls nachrechnen kann, wieder damit zusammen, dass die als kinetische Energie der emittierten Teilchen in Erscheinung tretenden Übergangsenergien der Kerne klein gegen die Ruhenergie der Kernbausteine, d.h. dass die Geschwindigkeiten der Protonen und Neutronen im Kern klein gegen die Lichtgeschwindigkeit sind.

Die Analogie zwischen dem Verhalten der Atomhülle und dem des Atomkerns, die hier betrachtet werden soll, kann also summarisch in dem folgenden Schema dargestellt werden:

	Atomhülle	Atomkern	
Elementare Bausteine	Kern, Elektronen	Protonen, Neutronen	
Bei Übergängen emittierte Teilchen	Lichtquanten	Elektronen Positronen Neutrino's	Lichtquanten
Das ihnen zugeordnete Feld	Maxwellsches Feld	Fermisches Feld	Maxwellsches Feld
Erste Näherung der Wechselwirkungskräfte	Coulombkräfte	Austauschkräfte	Coulombkräfte

Neben den Elektronen und Positronen sind hier auch die Paulischen Neutrino's erwähnt. Ihre Existenz wird bekanntlich durch die kontinuierlichen β-Spektren und durch die empirischen Regeln über die Statistik und den Spin der Kerne sehr wahrscheinlich gemacht; auch die Länge der Lebensdauern β-aktiver Kerne im Verhältnis zu der Lebensdauer angeregter Zustände bei γ-Strahl-Emission deutet darauf hin, dass bei der β-Emission zwei Teilchen gleichzeitig den Kern verlassen.

Wenn man sich einen Ansatz für die Art der Wechselwirkungen verschaffen will, die zur Emission der Elektronen und Neutrinos führt, so muss man im Sinne der hier besprochenen Analogie an eine Wechselwirkungsenergie denken, die vom Produkt der Wellenfunktionen der schweren Teilchen und der entsprechenden leichten Teilchen *an der gleichen Raumstelle* abhängt. Denn ähnlich wie Licht-

quanten und Elektronen nur an der gleichen Raumstelle in Wechselwirkung treten können — die Maxwellsche Theorie ist eine „Nahewirkungs"-theorie — so werden auch die leichten geladenen Elementarteilchen und die schweren Kernbausteine nur an der gleichen Stelle — von den Wirkungen ihrer Maxwellschen Felder abgesehen — aufeinander wirken können. Diese Annahme hat in der Tat Fermi seiner Theorie des β-Zerfalls zu Grunde gelegt. Dabei zeigt sich wieder, dass die Annahme der gleichzeitigen Emission eines Elektrons und eines Neutrinos die notwendige Voraussetzung für die mathematische Formulierung des β-Zerfalls ist. Die Wechselwirkungsenergie wird nämlich dargestellt durch das Raumintegral des Produkts von vier Wellenfunktionen, die jeweils zu Proton, Neutron, Elektron und Neutrino gehören. Die Wellenfunktion des Neutrinos ist hierbei notwendig, um zu einem Ausdruck zu gelangen, der sich relativistisch wie eine Energiedichte verhält.

Fermi hat des weiteren noch angenommen, dass in der Wechselwirkungsenergie nur die Wellenfunktionen, nicht aber deren Ableitungen vorkommen sollen. Diese Annahme ist jedoch, wie Bethe und Peierls [1]) hervorgehoben haben, wahrscheinlich schon zu speziell.

Wenn die Wechselwirkungsenergie bekannt ist, so sind damit nicht nur die Gesetze des β-Zerfalls bestimmt. Vielmehr werden, ähnlich wie durch die Maxwellschen Gleichungen alle elektrischen Kraftwirkungen zwischen Materieteilchen festgelegt sind, durch die Wechselwirkungsenergie zwischen den schweren Kernbestandteilen und den leichten Elementarteilchen alle Kraftwirkungen zwischen den schweren Partikeln bestimmt sein, die mit dem Elektron- und Neutrinofeld zu tun haben. In der Näherung, in der man von den Strahlungsrückwirkungen absehen kann — also dann, wenn die Elektronen sich langsam im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit bewegen — können die Wirkungen des Maxwellschen Feldes durch eine Fernkraft, nämlich die Coulombsche Kraft ersetzt werden. Ganz in der gleichen Weise führt die Fermische Wechselwirkung, wenn die Bewegung der schweren Partikeln langsam gegen die Lichtgeschwindigkeit erfolgt, zu einer Fernkraft zwischen

1) Die Ergebnisse von Bethe und Peierls wurden im September 1934 auf der Konferenz in Kopenhagen von Herrn Bethe vorgetragen. Vgl. auch die Berichte vom Kongress in Londen, Herbst 1934.

Neutronen und Protonen, wie unabhängig von Fermi [1]), Tamm und Iwanenko (l. c.) bemerkt worden ist. Die so entstehenden Kräfte sind ihrer Art nach Austauschkräfte; die Fermische Theorie gestattet also im Prinzip die mathematische Durchführung des Gedankens, dass aus der Möglichkeit des β-Zerfalls die Existenz von Austauschkräften folge [2]). Die Abhängigkeit dieser Kräfte vom Abstand der schweren Teilchen und von deren Spinkoordinaten ist allerdings durch die genaue Form der Fermischen Wechselwirkungsenergie bedingt und kann daher einstweilen nicht definitiv angegeben werden. Tamm und Iwanenko (l. c.) haben gezeigt, dass bei der Annahme der speziell von Fermi gewählten Wechselwirkungsenergie die Austauschkräfte viel zu klein werden, um den Aufbau der Kerne zu erklären. Diese Schwierigkeit kann jedoch verschwinden, wenn, wie Bethe und Peierls (l. c.) vorgeschlagen haben, in der Wechselwirkungsenergie die Ableitungen der Wellenfunktionen von Elektron und Neutrino vorkommen. Wegen dieser Unsicherheit in der Form der Wechselwirkungsenergie ist auch noch keine Entscheidung darüber möglich, ob die Austauschkräfte die von Majorana [3]) oder die vom Verfasser früher vorgeschlagene Form haben; die empirischen Daten über die Massendefekte sprechen wohl eher für die Majorana'sche Wechselwirkung.

Die wichtigste Aufgabe der Theorie des Kernaufbaus wird also in der nächsten Zeit sein, durch den Vergleich aller empirischen Daten — über die Gestalt der kontinuierlichen β-Strahl-Spektren, über die Massendefekte u.s.w. — die genaue Form der Fermischen Wechselwirkung zwischen schweren und leichten Teilchen zu ermitteln.

Freilich bleibt, selbst wenn diese Wechselwirkung bekannt ist, in unserem Verständnis des Kernaufbaus noch eine Lücke, die in der Theorie der Atomhülle *kein* Analogon hat. Wegen der Coulombschen Form der Wechselwirkung hängt nämlich der Aufbau der Atomhülle nur ganz unwesentlich von den kleinen Abweichungen ab, die bei sehr kleinen Partikelabständen vom Coulombschen Gesetz auftreten. Die Austauschkräfte der Kerntheorie dagegen variieren mit einer viel höheren Potenz der Partikelabstände (bei Annahme der Fermischen Form der Wechselwirkung nach Tamm

1) Für die freundliche briefliche Mitteilung seiner Überlegungen bin ich Herrn Fermi zu Dank verpflichtet. Vgl. auch C. Wick, Rendic. R. Nat. Acad. Lincei **19**, 319, 1934.

2) W. Heisenberg, Zs. f. Phys. **77**, 1; **78**, 156; **80**, 587, 1932.

3) E. Majorana, Zs. f. Phys. **82**, 137, 1933.

und Iwanenko mit r^{-5}; wenn die Ableitungen der Wellenfunktionen in der Wechselwirkungsenergie vorkommen, eventuell mit r^{-7} oder r^{-9}), sodass gerade die Abweichungen von diesem einfachen Kraftgesetz bei kleinen Partikelabständen von ausschlaggebender Bedeutung für den Kernaufbau sind. Die Bestimmung dieser Abweichungen ist jedoch nahe verwandt dem Problem der unendlichen Selbstenergie, die für die schweren Teilchen aus dem Fermischen Feld — genau so wie für ein geladenes Teilchen aus dem Maxwellfeld — resultiert. Für die Lösung dieser Frage sind jedoch bisher keine Ansätze vorhanden.

Überbrückt man diese Schwierigkeit vorläufig rein formal durch die Einführung eines geeignet gewählten Protonen- oder Neutronenradius, — die Berechtigung eines solchen Verfahrens bleibt freilich zweifelhaft — so hat die Wechselwirkung, die zur Entstehung von Elektronen und Neutrinos führt, nach der Untersuchung von Wick [1]) noch eine andere wichtige Konsequenz: sie führt zu einem Zusatz zum magnetischen Moment des Protons und zu einem magnetischen Moment des Neutrons.

Es entsteht die Frage, wieweit sich für diese magnetischen Momente der schweren Teilchen die Analogie zu den magnetischen Momenten der Elektronen in der Atomhülle durchführen lässt; insbesondere muss, um die Analogie zwischen Atomhülle und Kern vollständig zu beschreiben, festgestellt werden, inwieweit auch die magnetischen Momente der schweren Teilchen im Kern in einem Vektormodell zum gesamten magnetischen Moment des Kerns zusammengesetzt werden können.

Die Wickschen Resultate beruhen auf Überlegungen, die denen von Tamm und Iwanenko sehr ähnlich sind; sie sollen hier kurz wiederholt werden:

Führt man die Störungsrechnung mit der Fermischen Wechselwirkungsenergie zwischen leichten und schweren Partikeln als Störung durch und berechnet das magnetische Moment des Protons bezw. Neutrons, so entstehen Zusatzglieder zweiter Näherung, die in der Form ganz den Selbstenergien dieser Teilchen gleichen und die dem virtuellen Entstehen und Wiederverschwinden eines Paares Positron-Neutrino beim Proton, bzw. Elektron-Neutrino beim Neutron entsprechen. Diese Zusatzmomente würden unendlich gross werden, wenn man nicht wie bei den Selbstenergien einen endlichen Ra-

[1]) C. Wick, Rend. R. Nat. Acad. Lincei. Im Erscheinen.

dius der schweren Teilchen einführte. Wird dieser Radius so eingerichtet, dass die Selbstenergie die Grössenordnung der relativistischen Ruhenergie der schweren Teilchen erhält, so kommt der Hauptbeitrag zu den magnetischen Momenten von Elektron-Neutrinopaaren bzw. Positron-Neutrinopaaren, deren Energie etwa das hundert- bis tausendfache der Ruhenergie des Elektrons beträgt. Der genaue Wert hängt wieder von der genauen Form der Fermischen Wechselwirkung ab. Wählt man eine Form für diese Wechselwirkung, die die richtige Grössenordnung für die Austauschkräfte liefert, so werden die magnetischen Zusatzmomente von der Grössenordnung eines Kernmagnetons.

Für das Neutron könnte allerdings dieses magnetische Moment wieder zu Null kompensiert werden, wenn das Neutron nicht nur durch die Emission eines Elektrons und Neutrinos in ein Proton, sondern auch durch die Emission eines Positrons und Neutrinos in ein hypothetisches negatives Proton übergehen könnte. Die empirischen Resultate [1]) über die magnetischen Momente von ${}^1_1H$ und ${}^2_1D$ scheinen jedoch gegen diese Möglichkeit zu sprechen, das Neutron scheint ein magnetisches Moment zu besitzen.

Nimmt man also an, es gebe nur den erstgenannten Emissionsprozess, so werden wegen des Ladungsvorzeichens der virtuell entstehenden Teilchen die Zusatzmomente von Proton und Neutron in erster Näherung entgegengesetzt gleich; eine geringe Abweichung von dieser Gleichheit erhält man erst, wenn man die Verschiedenheit der Massen von Proton und Neutron berücksichtigt; diese Abweichung ist daher ihrer relativen Grösse nach etwa durch das Verhältnis des Massenunterschiedes (in energetischem Mass) zum hundertbis tausendfachen der Ruhenergie des Elektrons gegeben; sie sollte also nur wenige Prozent betragen und zwar sollte das magnetische Moment des Neutrons absolut genommen etwas grösser sein, wenn die Masse des Neutrons, wie nach Chadwick anzunehmen ist, grösser ist als die des Protons. Dieses Zusatzmoment muss beim Proton dem gewöhnlichen magnetischen Moment, das nach der Diracschen Theorie dem Spin $\frac{1}{2}\hbar$ entspricht, hinzugefügt werden.

Die magnetischen Momente von Neutron und Proton sollten nun

1) J. Estermann, R. Frisch u. O. Stern, Nature **132**, 169, 1933;
J. Estermann u. O. Stern, Nature **133**, 911, 1934;
J. Rabi, J. Kellog, J. Zacharias, Phys. Rev. **46**, 157 u. 163, 1934;
F. Kalckar u. E. Teller, Nature **134**, 183, 1934.

in guter Näherung genau wie in der Atomhülle vektoriell zum magnetischen Moment des gesamten Kerns zusammengesetzt werden können. Denn der Hauptbeitrag zu den magnetischen Momenten stammt, wie oben erwähnt, von *den* Bahnen des virtuellen Elektron-Neutrinopaares, deren Energie das hundert- bis tausendfache der Ruhenergie des Elektrons beträgt. Diese Bahnen werden durch die Anwesenheit anderer schwerer Teilchen in der Nachbarschaft nur wenig gestört. Die relative Grösse der Abweichung von der strengen Additivität der magnetischen Momente wird also etwa durch das Verhältnis der Coulombschen Wechselwirkungen und der Austauschenergien zum hundert- bis tausendfachen der Elektronenruhenergie gegeben; es sollte also bis auf Fehler von einigen Prozent möglich sein, die magnetischen Momente der Kerne durch Vektorzusammensetzung der Bahn- und Spinmomente zu berechnen, so wie es etwa in den Arbeiten von Landé[1]), Schüler und Kallmann[2]), Tamm und Altschuler[3]), Inglis[4]) versucht wird. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass das Vektormodell für die Atomkerne wegen der fehlenden Zentralkraft wesentlich komplizierter aussehen kann als für die Atomhülle und dass daher die in den eben genannten Arbeiten gezogenen Schlüsse nicht den Grad von Sicherheit beanspruchen können, wie etwa die Bestimmung einer Elektronenkonfiguration aus dem Zeemaneffekt.

Kehrt man nun wieder zu der oben besprochenen Analogie zwischen Atomkern und Atomhülle zurück, so vervollständigen die Überlegungen über die magnetischen Momente das Bild von einem Aufbau des Atomkerns aus Protonen und Neutronen, der weitgehend nach den Gesetzen der Quantenmechanik beschrieben werden kann. Eine solche Beschreibung kann zunächst nur in der Näherung gelten, in der die Geschwindigkeit der schweren Teilchen als sehr klein gegen die Lichtgeschwindigkeit betrachtet werden kann. Diese Näherung ist nach den empirischen Daten über die Grösse des Atomkerns und die Massendefekte erheblich schlechter als ihr Analogon in der Atomhülle. Man kann aber, wenn jene Überlegungen über die

1) A. Landé, Phys. Rev. **44**, 1028, 1933; D. Inglis u. A. Landé, Phys. Rev. **45**, 842; **46**, 76, 1934.

2) H. Kallmann u. H. Schüler, Zs. f. Phys. **88**, 210, 1934 u. H. Schüler, Zs. f. Phys. **88**, 323, 1934.

3) J. Tamm u. Altschüler, Acad. U.S.S.R. **1**, 455, 1934.

4) D. Inglis, Phys. Rev. **47**, 84, 1935. Vgl. auch G. Breit, Phys. Rev. **46**, 230, 1934.

magnetischen Momente schon richtig sind, ebenso wie in der Atomhülle noch einen Schritt über diese Näherung hinausgehen und die relativistischen Effekte, insbesondere den Spin, in erster Näherung mitberücksichtigen. Erst dieser Umstand hat durch das reiche empirische Material, das der Zeemaneffekt zur Kenntnis der Energieniveaus und ihrer Quantenzahlen in der Atomhülle beisteuerte, zu einer genauen theoretischen Kenntnis der Struktur der Atomhülle geführt. Man darf vielleicht hoffen, dass in ähnlicher Weise die magnetischen Momente der Kerne später die genauesten Aussagen über die Struktur des Atomkerns liefern werden.

Eingegangen: 15 Feb. 1935

OVER DEN INVLOED DER SCHADUWVORMING OP DE ZICHTBAARHEID

door C. ZWIKKER en M. KRUYSWIJK

Summary

An investigation is made on the dependency of the acuity of vision on the shadow. The relative value of the visibility, h, is given in formula 1 for the case of black objets on a white background and in formula 2 for the the case of white objects on a black background. The formulae 3, 4, 5 and 6 define the magnitude *S*, occurring in formulae 1 and 2.

1. De visueele herkenbaarheid van voorwerpen hangt af van de verlichtingssterkte en van de kleur van het opvallende licht, maar ook nog van de schaduwvorming. Over de invloed van de verlichtingssterkte op de gezichtsscherpte zijn reeds zeer veel onderzoekingen verricht [1]; de invloed van de spectrale samenstelling van het licht is onder den invloed van het toenemende gebruik van gekleurde lichtbronnen (natriumlampen, kwikdamp-hoogedruklampen) in de laatste jaren eveneens uitvoerig onderzocht [2]. Daarentegen is de invloed van het schaduwvormend vermogen van de verlichtingstoestand heel veel minder een onderwerp van studie geweest. Dat intusschen deze laatste factor niet verwaarloosd mag worden, blijkt uit de resultaten van het hieronder uiteengezette onderzoek, waarbij onder andere is komen vast te staan, dat men met behoud van de verlichtingssterkte gemakkelijk twee verlichtingstoestanden kan realiseeren van verschillende schaduwvorming, waarbij de zichtbaarheid van voorwerpen even veel verschilt als van twee verlichtingen met dezelfde schaduwcondities, maar een factor 10 uiteenloopend in verlichtingssterkte.

Een van de oorzaken, waarom over de invloed van de schaduw op

1) Cobb en Moss, Jl. Frankl. Inst. 199, 507, 1925.
P. J. Bouma, De Ingenieur 49 A, 31, 1934.
M. Kruyswijk en C. Zwikker, Physica I, 225, 1934.
2) P. J. Bouma, De Ingenieur 49 A, 31, 243, 290, 1934.

de gezichtsscherpte nog zoo weinig quantitatief bekend is, is wel, dat het moeilijk is, een geschikte definitie te geven van het schaduwvormend vermogen van de verlichting. In Duitschland heeft men hiervoor genomen [1]) de grootheid:

$$S = \frac{E - E_0}{E}$$

waarin E voorstelt de verlichtingssterkte op het werkvlak bij afwezigheid van eenige schaduwwerper en E_0 de verlichtingssterkte in de diepste schaduw, wanneer een schaduwwerper is aangebracht.

Tegen deze definitie der „Schattigkeit'' kunnen twee bezwaren worden ingebracht. In de eerste plaats is de waarde van de grootheid S niet alleen afhankelijk van de distributie en de sterkten der medewerkende lichtbronnen, maar ook van de aard van het schaduwvormende lichaam. Afgezien van het feit, dat men het schaduwvormend vermogen van de verlichting toch liever als een intrinsieke eigenschap van de verlichtingstoestand, onafhankelijk van de vraag, of er iets verlicht wordt, wil beschouwen, doet zich het bedenkelijke feit voor, dat de waarde van S verschillend uitvalt voor verschillende keuze van de schaduwwerper. Kiest men bij volkomen diffuse verlichting als schaduwwerper een cylinder, staande op het werkvlak, dan is $S = \frac{1}{2}$, kiest men als schaduwwerper echter een zeer klein schijfje, dat zich op eenige afstand boven het werkvlak bevindt, zooals voorkomt in de schaduwmeter van N o r d e n [2]), dan nadert de grootheid S bij volkomen diffuse verlichting tot nul.

Een tweede bemerking tegen de Duitsche definitie van S is deze, dat in de definitie uitsluitend voorkomen verlichtingssterkten en men dus S eerder een contrastfunctie zou moeten noemen dan een schaduwfunctie. De aard en de nuttigheid der schaduwen hangen behalve van de diepte der contrasten ook af van de onderlinge stand der lichtbronnen. De sterkste lichtcontrasten treden op bij verlichting van voorwerpen vanuit één richting. De herkenbaarheid der voorwerpen is hierbij echter niet de grootste. Wanneer de voorwerpen verlicht worden vanuit twee richtingen, die, van het verlichte voorwerp uit gezien, in azimuth 90° uiteenliggen, is de herkenbaarheid der voorwerpen grooter dan bij verlichting vanuit één punt. Dit komt, omdat bij gebruik van twee, voldoende uit elkaar geplaatste, lichtbronnen meer vlakjes van de voorwerpen worden verlicht en

1) Licht und Lampe 161, 1932.

2) K. N o r d e n, Die Grundlagen der Schattentechnik, 1933.

omdat de op het grondvlak geworpen twee schaduwen ons bij wijze van spreken twee loodrecht op elkaar staande projecties van het voorwerp doen kennen, waaruit de juiste vorm van het schaduwwerpend lichaam door onzen geest gemakkelijker is te reconstrueeren dan in het geval van verlichting vanuit één lichtbron. Het is daarom duidelijk, dat een definitie van het schaduwgevend vermogen van de verlichtingstoestand, die uitsluitend de contrasten bevat, nooit een éénduidig verband kan bezitten met de maximale herkenbaarheidsafstanden der verlichte voorwerpen. Behalve een contrastfactor C zal er moeten worden ingevoerd een positiefactor P, die afhankelijk is van de distributie der lichtpunten. De schaduwfactor S zal een functie zijn van C en P.

2. Bij ons onderzoek betreffende deze zaak hebben we ons beperkt tot verlichtingstoestanden, die worden-veroorzaakt door een aantal puntvormige lichtbronnen. Fig. 1 geeft een overzicht van één der gebruikte opstellingen. Verdeeld langs de omtrek van een schijf zijn 12 lichamen van verschillende, maar mathematisch eenvoudigen,

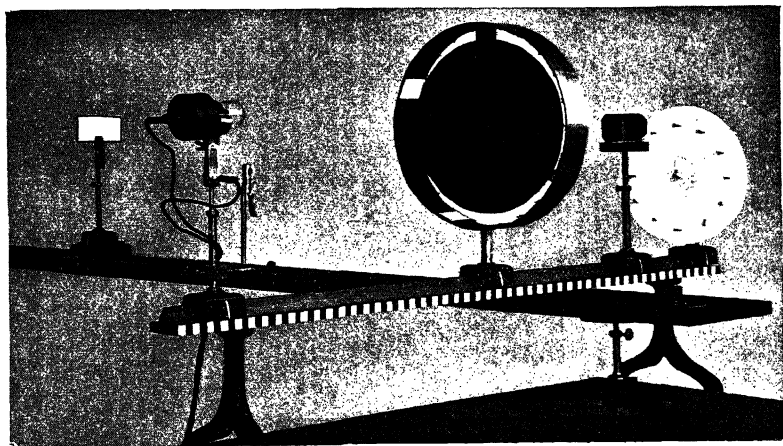



Fig. 1.

vorm geplaatst. Zij worden verlicht door de links in de figuur staande lamp via een aantal spiegeltjes, dat aangebracht kan worden op de binnenkant van een metalen ring. Het aantal en de hoekafstand der

spiegeltjes kan gevarieerd worden. Door verschuiving van de ring in zijn geheel wordt de invalsrichting van het licht op de voorwerpen gevarieerd. De waarnemer beschouwt de voorwerpen niet direct, maar ontvangt het licht van de voorwerpen via een glasprisma en een spiegel, die links op de achtergrond van fig. 1 is te zien. Deze spiegel is verschuifbaar langs een bank. De herkenbaarheidsafstand wordt nu zoo bepaald, dat men aanvankelijk de spiegel ver weg plaatst en dus het verlichte voorwerp op groote afstand wel ziet, maar niet de juiste gedaante herkent. De spiegel wordt nu zoover naar den waarnemer geschoven, dat met zekerheid gezegd kan worden, welke der twaalf objecten in het gezichtsveld ligt. De gemiddelde lengte van de lichtweg van voorwerp tot oog, gemiddeld over de twaalf objecten, is een maat voor de verlichtingswaarde van de gebezigde verlichtingstoestand en zal kortweg de „herkenbaarheid'', *H*, van deze toestand worden genoemd. Tijdens de metingen was het noodzakelijk, schermen aan te brengen, welke bij het maken van de overzichtsfoto om der wille van de duidelijkheid zijn weggelaten.

Figuur 1 vertoont de opstelling bij de bepaling der herkenbaarheid van witte voorwerpen, geplaatst op een witte achtergrond. Voor andere series van proeven waren veranderingen in de opstelling noodzakelijk. Zoo is ook gemeten de herkenbaarheid van witte voorwerpen op een zwarte achtergrond. Hierbij zijn de voorwerpen niet direct op een zwarte schijf geplaatst, maar door middel van lange stalen pennen. Door deze kunstgreep werd elke schaduwvorming op het grondvlak voorkomen, overeenkomende met wat men van een absoluut zwarte achtergrond eischt. Ook bij de proeven met zwarte objecten op een witte achtergrond ondervindt men de moeilijkheid, dat de voorwerpen ondanks zorgvuldige zwarting nog contrasten tusschen de verschillende zijvlakjes vertoonen. Deze moeilijkheid is omzeild door de voorwerpen op een matglazen plaat te bevestigen en de op de plaat geworpen schaduwen bij doorzicht waar te nemen. De glasschijf stond bij deze proeven dus aan deze kant van het in fig. 1 zichtbare glasprisma.

Bij alle proeven, verricht met de spiegels dragende metalen ring, was de hoek tusschen het grondvlak en de invallende lichtbundel voor alle tegelijk optredende bundels dezelfde. Bij de proeven met bundels van verschillende invalshoek werd gebruik gemaakt van meerdere lampen, in de juiste richting in de ruimte geplaatst.

3. Nadat voldoende waarnemingsmateriaal was verzameld, is gezocht naar een empirisch verband tusschen de herkenbaarheid H en de schaduwfactor S, waarbij deze schaduwfactor nog zoodanig gedefinieerd kon worden, dat het functioneele verband tusschen H en S zoo eenvoudig mogelijk wordt. Het bleek echter al gauw, dat er geen verband tusschen H en S kan bestaan, dat voor alle drie gevallen: wit-op-wit, wit-op-zwart en zwart-op-wit tegelijk geldt. Voor één verlichtingstoestand (dus een bepaalde S) kan H voor het geval zwart-op-wit grooter zijn dan voor het geval wit-op-zwart, voor een andere verlichtingstoestand (andere waarde van S) kan dan echter

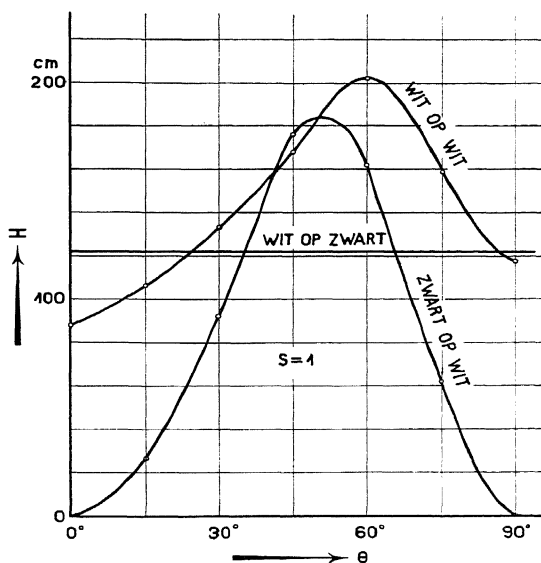



Fig. 2.

omgekeerd H voor het geval wit-op-zwart zeer wel grooter zijn dan voor het geval zwart-op-wit. De formules, die H geven als functie van S, loopen voor de drie gevallen dus klaarblijkelijk door elkaar.

De maximale herkenbaarheidsafstanden H, die optreden bij de optimale $S (S = 1)$ bedroegen: voor wit-op-wit 207 cm, zwart-op-wit 185 cm, voor wit-op-zwart 123 cm. Fig. 2 laat zien, hoe de herkenbaarheidsafstanden dezer drie gevallen door elkaar loopen, wanneer men

de zenithafstand θ van het invallende licht varieert en de schaduwfactor S steeds optimal houdt. De optimale waarde van S treedt in alle gevallen dan op, wanneer we twee lichtbronnen gebruiken, die azimuthaal 90° uiteenliggen. Wanneer men een werkvlak van inhomogene reflectiecoëfficient moet verlichten, waarop voorwerpen met uiteenloopende reflectiecoëfficienten liggen, zal men die θ moeten zoeken, waarbij alle drie krommen uit fig. 2 een hooge waarde hebben,dus men kieze een θ tusschen 50 en 60°.

Bij overgang van de maximale S op de minimale $S (S = 0)$, optredende bij zeer veel, gelijkelijk over de omtrek verdeelde, lichtbronnen, alle op een zenithafstand θ, wreekt de diffusiteit der verlichting zich het meest aan het geval zwart-op-wit (zie fig. 3), het minst aan

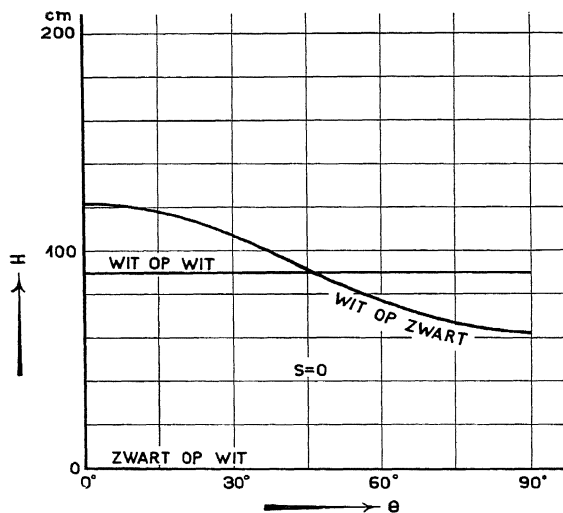



Fig. 3.

het geval wit-op-zwart. Wij zien, dat voor $\theta = 45°$ de volgorde der drie curven juist omkeert bij overgang van $S = 1$ op $S = 0$. De gezichtsscherpte voor wit-op-wit is bij $\theta = 60°$ gezakt tot op 0,40 van zijn maximale waarde. Een overeenkomstige daling der gezichtsscherpte treedt bij constante S op, indien men de verlichtingssterkte reduceert met een factor 40.

Voor de gevallen, waarin alle lichtrichtingen dezelfde invalshoek bezitten, bleken de volgende formules voor de relatieve herkenbaarheidsafstanden in overeenstemming te zijn met de metingen:

$$\text{zwart-op-wit: } h = 1{,}33\, S \sin^2 2\theta \sin\theta. \qquad (1)$$

$$\text{wit-op-zwart: } h = 1 - 0{,}5 \sin^2\theta\, (1 - S^2). \qquad (2)$$

Hierin stelt h voor de verhouding van de herkenbaarheidsafstand bij de gegeven S ten opzichte van de maximale herkenbaarheid, die bij de optimale S kan optreden. S is de schaduwfactor, die verderop gedefinieerd zal worden en die zoodanig is, dat hij gelijk aan 1 wordt voor het geval van de grootste herkenbaarheidsafstand. θ is de zenithafstand der lichtrichtingen. S is onafhankelijk van de hoek θ en wordt volkomen bepaald door de azimuthale verdeeling der invallende lichtbundels. Het is ons niet gelukt, voor het geval wit-op-wit een eenvoudige empirische formule aan te geven.

Het maximum van h voor het geval zwart-op-wit wordt gevonden bij die waarde van θ, waarvoor $\sin^2 2\theta \sin\theta$ maximaal is, dat is bij een zenithafstand θ van 51°; voor welke waarde $h = S$ wordt. Het zal dus bij verlichting van donkere voorwerpen, die afsteken tegen een lichte achtergrond, gunstig zijn, de lichtbronnen zoo hoog te plaatsen, dat de invalshoek van de lichtstralen (hoek tusschen de verticaal en de lichtrichting) 51° bedraagt.

Het maximum van h voor het geval wit-op-zwart ligt bij de waarde 0 voor de zenithafstand en is in dit geval $h = 1$. Dit moet onafhankelijk zijn van de schaduwfactor S, omdat bij verplaatsing van alle lichtbronnen naar het zenith toe de invloed der azimuthale distributie der lichtbronnen moet verdwijnen.

4. Er blijft nog over, mede te deelen, hoe de schaduwfactor S, die reeds in de formules (1) en (2) voorkomt, gedefinieerd is. Zooals reeds in de inleiding is uiteengezet, moet S een functie zijn van het contrast en van de distributie der lichtbronnen over de omtrek. Hiertoe is eerst noodig, dat men de azimuthale verdeeling der lichtwerking registreert en wel zonder gebruik van een schaduwwerper.

Daartoe is gebruik gemaakt van een lichtgevoelige cel, die alleen licht ontvangt door een zeer nauwe verticale spleet. (fig. 4). Bij draaiïng van cel en spleet tesamen om een verticale as geeft het registrogram van de aan de cel aangesloten galvanometer een beeld

van de verdeeling der lichtrichtingen. De gedaante van het registrogram is afhankelijk van de vorm van het gevoelige oppervlak van de cel. Wij hebben dit een dergelijke vorm gegeven, dat de kromme, die aangeeft het verband tusschen galvanometeruitslag E en de draaiïngs hoek φ in het geval van één enkele lichtrichting een halfsinus wordt met een basisbreedte van $\pi/2$. Daartoe moest het diafragma een vorm hebben, die gegeven is door de formule $r \cos \varphi = \cos 2 \varphi$, als

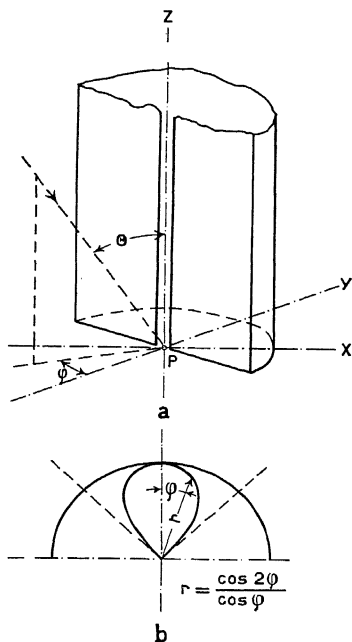



Fig. 4.

r en φ poolcoördinaten zijn. Bij gebruik van meerdere lichtpunten wordt het registrogram de superpositie van meerdere sinusbogen van diverse amplitudo, afhankelijk van de lichtsterkten.

Uit dit registrogram wordt de contrastfactor C afgeleid. Deze grootheid wordt gedefinieerd door de formule:

$$C = \frac{k}{\bar{E}} \int_0^{2\pi} \mid E - \bar{E} \mid d\varphi, \qquad (3)$$

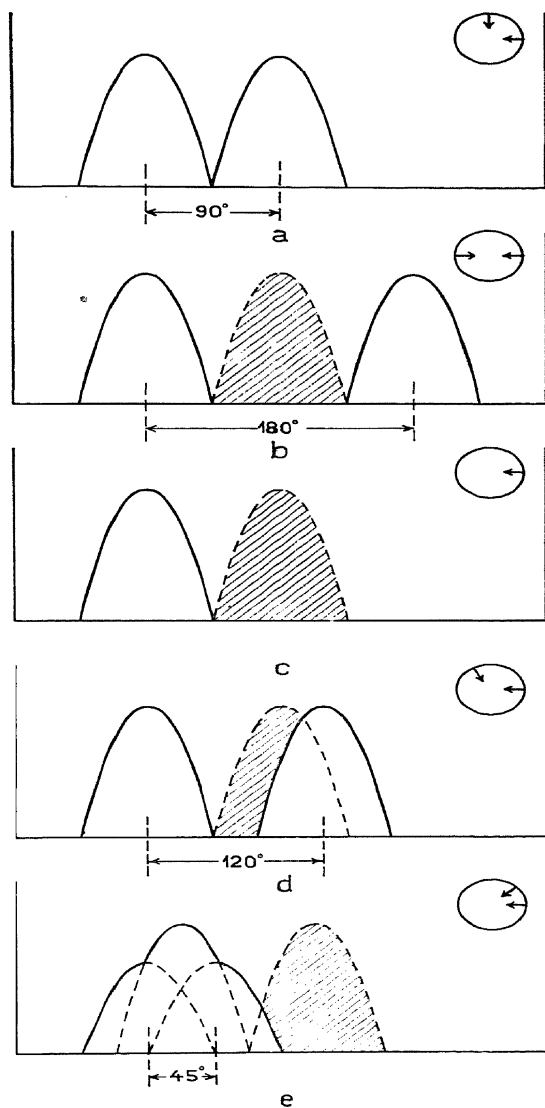



Fig. 5.

waarin $\bar{E}$ de gemiddelde uitslag is van de galvanometer, k een constante. Deze constante is zoo gekozen, dat C gelijk wordt aan de eenheid in het geval van de optimale verlichting, dat is de verlichting door twee gelijk sterke lichtkrommen, die azimuthaal 90° uiteenliggen (fig. 5*a*). Daartoe moet men k de waarde 0,145 geven.

Ook de positiefactor P wordt uit het registrogram afgeleid. Ook hierbij maken we gebruik van de reeds boven genoemde optimale verlichtingstoestand. Deze wordt geregistreerd door twee halfsinusbogen, die aan elkaar liggen (fig. 5*a*). Heeft men te maken met een willekeurig registrogram, dan trachten wij deze zoo goed mogelijk te laten samenvallen met het diagram der optimale verlichting. Voor al die waarden van φ, waarvan daarna de ordinaat van het optimale diagram hooger ligt dan die van het onderzochte maken wij het verschil der ordinaten op; laat dit zijn $\delta(\varphi)$, dan is

$$\Delta = \int_0^{2\pi} \delta(\varphi)\, d\varphi \tag{4}$$

een maat voor de afwijking der onderzochte verlichtingstoestand van de meest gunstige. In de figuren 5*b*—*e* zijn eenige diagrammen weergegeven. De integraal Δ is gelijk aan het in elke figuur gearceerde oppervlak. De positiefactor P is daarna gedefinieerd als:

$$P = 1 - \frac{\Delta}{c}. \tag{5}$$

Hierin is de constante c nog aan te passen aan de meetresultaten. De formules (1) en (2) bleken nu voldoende met de waarnemingen overeen te stemmen, als we de schaduwfactor S eenvoudig gelijk stelden aan het product van P en C en als we aan c de waarde 2,1 toekenden:

$$S = P. C. \tag{6}$$

De positiefactor P is uit hoofde van zijn definitie gelijk aan 1 voor de optimale verlichtingstoestand. Hij is minimaal in het geval van één enkele lichtbron en wel is hij dan 0,53. P bereikt nooit de waarde nul.

Daarentegen kan C wel gelijk aan nul worden, en wel bij volkomen diffuse verlichting. C bereikt zijn maximale waarde (1,36) bij verlichting door één enkele lichtbron. Omdat echter P voor één lichtbron minimaal is, is de schaduwfactor S bij twee lichtbronnen grooter dan voor een enkele, in overeenstemming met de grootere herkenbaarheidsafstanden.

Het blijkt overigens, dat bij gebruik van 6 of meer, regelmatig over den omtrek verdeelde lichtbronnen, zoowel P als C reeds practisch onafhankelijk zijn geworden van dit aantal en dus al genaderd zijn tot de waarde, die ze aannemen voor volkomen diffuse verlichting ($P = 1$, $C = 0$, $S = 0$).

De hier gegeven betrekkingen (1) tot (6) geven binnen de grenzen der waarnemingsnauwkeurigheid de resultaten der metingen weer, voor zoover daarbij alle lichtbronnen eenzelfde zenithafstand θ bezaten. Hebben de lichtbundels verschillende invalshoeken, dan wordt het probleem natuurlijk gecompliceerder. Wij hebben geprobeerd voor deze gevallen dezelfde formules op te stellen, waarin de functies $\sin^2 \theta$ en $\sin^2 2\theta \sin \theta$ vervangen waren door hun gemiddelden. Eenige steekproeven leerden, dat men inderdaad op die wijze vrij goed de herkenbaarheidsafstand benadert. Waar dit echter niet interessante gezichtspunten heeft geopend, meenen wij ons op deze plaats te moeten onthouden van uitvoeriger mededeelingen omtrent deze meer gecompliceerde gevallen.

Ontvangen 15 Feb. 1935.

Delft, Januari 1935.

ON THE VELOCITY DISTRIBUTION LAW FOR THE SLOW NEUTRONS

by E. FERMI, Rome

We shall deal in this paper with the problem of finding the velocity distribution law for an ensemble of neutrons projected through an hydrogenated substance. The problem has become of a certain interest, as it was shown [1]) that several elements, which can be transformed by a neutron impact into instable isotopes, showing the phenomenon of the artificial radioactivity, are by far more strongly activated, when irradiation with the neutrons takes place inside an hydrogenated medium, such as water or paraffine wax. An interpretation of this phemonenon, which seems to fit fairly well with the known facts, is afforded by the hypothesis, that neutrons inside an hydrogenated medium are rapidly slowed down by the impacts against the hydrogen nuclei. There are some theoretical reasons for admitting that, at least in some cases, slow neutrons are more easily captured by nuclei than fast ones; the high intensity of the activation obtained by neutron bombardment inside a mass of water or paraffine could be thus understood as due to the action of the slow neutrons.

In order to calculate the velocity distribution for the neutrons, we will admit the following points:

a) The slowing down of the neutrons is only due to the elastic collisions against the hydrogen nuclei. Let $\lambda(v)$ be the mean free path for elastic collision against hydrogen for a neutron with velocity v.

b) In an impact between a neutron and a proton, the probability of scattering is uniformly distributed in all directions, when referred to a system in which the centre of gravity of the neutron and the proton is at rest.

c) The velocity of the protons due to the thermal agitation is negligible.

---

[1]) Fermi, Amaldi, Pontecorvo, Rasetti, Segrè, La Ricerca Scientifica 5_2, 280, 1934.

d) A source of neutrons projects in the medium Q neutrons per second, all having the same velocity v_0.

e) Neutrons can be captured by nuclei; let $\tau(v)$ be the mean life of a neutron with velocity v before it is captured by a nucleus.

Let n_0 be the number of neutrons having velocity v_0. This number increases per unit time by Q through the effect of the source; and decreases by $n_0(v_0/\lambda_0 + 1/\tau_0)$ due to collisions against hydrogen and to capture processes. For the statistical equilibrium:

$$Q = n_0\left(\frac{v_0}{\lambda_0} + \right. \qquad (1)$$

Let $n(v)\,dv$ be the number of neutrons with velocity between v and $v + dv$. Collisions against the protons and capture processes produce a decrease of $n(v)$ by

$$n(v)\left[\frac{v}{\lambda(v)} \quad \frac{1}{\tau(v)}\right.$$

per unit time.

This discrease is compensated by the effect of the collisions of the neutrons which have before the impact a velocity $v' > v$, and whose velocity is reduced by the collision to a value between the limits v and $v + dv$. It is easily shown, that the probability for an impact of a neutron with velocity v' to reduce the velocity to a value $< v$ is given (see point *b*) by v^2/v'^2; hence follows, that the probability for the velocity to be reduced to a value between v and $v + dv$ is $2vdv/v'^2$. We deduce hereform, that the increase of $n(v)$ per unit time, due to collisions of the $n(v')\,dv'$ neutrons with velocity between v' and $v' + dv'$ is:

$$n(v')\,dv' \cdot \frac{v'}{\lambda(v')} \quad \frac{2v}{v'^2}$$

This must be integrated with respect to v' between the limits v and v_0. To this increase we must add the contribution of the impacts of the neutrons with velocity v_0, which is similarly given by:

$$n_0 \cdot \frac{}{\lambda_0} \quad \frac{2v}{v_0^2}$$

As a condition for the statistical equilibrium we find at last

$$n(v) \quad \frac{}{\lambda(v)} \quad \frac{1}{\tau(v)} = 2v \quad \frac{n(v')\,dv'}{v'\,\lambda(v')} \qquad \frac{2vn_0}{v_0\,\lambda_0} \qquad (2)$$

In order to determine $n(v)$, we divide by $2v$ and derivate with respect to v; we find thus the following differential equation:

$$\frac{d}{dv}\left\{\frac{n(v)}{2}\left[\frac{}{\lambda(v)} \quad \frac{1}{v\tau(v)}\right]\right\} + \frac{n(v)}{v\lambda(v)} \quad 0$$

whose integral is

$$n(v) = c \, \frac{v\lambda(v)}{v + \lambda(v)/\tau(v)} \, e^{2\int_v^{v_0} \frac{dv}{v+\lambda(v)/\tau(v)}} \tag{3}$$

where c is the integration constant. Its value, when needed, can be determined from (1) and (2) and results:

$$c = \frac{2n_0}{\lambda_0 v_0} = \frac{2Q}{v_0(v_0 + \lambda_0/\tau_0)} \tag{4}$$

(3) and (4) completely solve our problem.

The result takes a very simple form, if we assume that, at least under a certain speed limit, λ and τ are independent of the velocity. These assumptions are supported by a quantum mechanical consideration of the collision process, and are probably valid when the de Broglie wave length is large compared to the nuclear dimensions. With these assumptions (3) takes the simple form:

$$n(v) = \text{const.} \frac{}{(v + \lambda/\tau)^3} \tag{5}$$

With this distribution we find as the most probable velocity of the slow neutrons

$$v_p = \frac{}{2\tau}\,. \tag{6}$$

For this velocity the mean free path for elastic collisions is of the same order of magnitude (more exactly the double) of the mean free path $v_p\tau$ for the capture process.

Received: 15 Feb. 1935

ZEEMAN EFFECT AND THEORY OF ATOMIC CONSTITUTION

by N. BOHR, Copenhagen

Zeeman's discovery in 1897 that the structure of the lines of emission and absorption spectra is modified when the emitting or absorbing substance is placed in a magnetic field may truly be said to have inaugurated a new epoch in the development of atomic theory. Not only did it give a most decisive confirmation of the theoretical view, which on the basis of Faraday's and Maxwell's work was developed especially by Lorentz, that the optical properties of substances originate from the motion of electric particles within the atoms, but it offered for the first time a source of direct information about the nature of these particles. Indeed the remarkable agreement between the general features of the Zeeman effect and the predictions of Lorentz's calculations was hardly more impressive than the close coincidence of the value of the ratio between charge and mass of the intra atomic particles deduced by this theory from Zeeman's measurements, with the value of the corresponding ratio for the electrified corpuscles then newly discovered in experiments on cathode rays, and now known as electrons. What this coincidence meant for the recognition of the electron as a fundamental atomic constituent was always emphasized by J. J. Thomson who in the subsequent years more than anyone contributed to the development of a general electron theory of matter.

No less important than the role of the Zeeman effect in the foundation of the electron theory of atomic constitution is the guidance it has continually offered in the stepwise progress of this theory. The further investigation of the magneto-optical phenomena which led to the discovery of Zeeman patterns of a more complicated type than could be explained by Lorentz's theory, should thus soon reveal the essential insufficiency of the classical fundament

of electron theory in accounting for the details of spectral phenomena. Especially the remarkable relationship, pointed out by Preston, between the regularities of spectral series and the types of Zeeman patterns of the series lines showed clearly the intimate connection of the origin of these patterns with the then totally obscure mechanism of emission of line spectra. At the same time, the peculiar similarity, noticed by Runge, between certain features in all intricate Zeeman patterns and the so-called normal triplets predicted by Lorentz's theory, as well as the gradual transformation of all „anomalous" Zeeman patterns into such triplets by increasing strength of the magnetic field, discovered by Paschen and Back, held out the promise of a future solution of these riddles on the basis of electronic theory.

Any hope of attaining this aim by means of suitable assumptions regarding the nature of the intra-atomic forces had to be abandoned, however, after Rutherford's discovery in 1911 of the atomic nucleus, which in so unsuspected way completed our picture of the atom. While the nucleus atom from the beginning has provided an unerring guidance in disentangling the wonderful phenomena of radioactivity and transmutation of elements, its deficiency as regards the spectral phenomena, when treated on the basis of the classical electron theory, was so obvious that it at once suggested the necessity of a radical departure from the ordinary ideas of electrodynamics and led to the attempt of basing the problem of spectral emission on the non-classical element in physics disclosed by Planck's discovery of the quantum of action, which in the hands of Einstein already had proved its fertility in the explanation of the photo-electric effect. While this view point offered an immediate interpretation of the Rydberg-Ritz combination principle which governs the series spectra and had resisted any classical explanation, it was for a long time in no way clear how the anomalous Zeeman patterns were to be understood. Thus neither the more primitive efforts in building up a quantum theory of atomic constitution relying on a limited use of classical pictures, nor the gradually established proper quantum mechanical methods, so powerful in many other respects, seemed, to begin with, to leave more room than the classical theory for the appearance of any type of Zeeman patterns but the normal Lorentz triplet. In fact, the agreement between the results of these methods regarding the

Zeeman effects and the consequences of ordinary electron theory embodied in the well-known theorem of Larmor offered an apparently unambiguous example of the so-called correspondence principle, which characterizes the way in which classical concepts, notwithstanding their limitation, are upheld in quantum theory.

Just this situation stimulated a more searching study of the Zeeman patterns, which above all revealed the possibility of a complete analysis of these patterns on the basis of the general principle of combination of spectral lines, consistent with the fundamental postulates of the quantum theory of atomic constitution. The essential soundness of this analysis, especially due to Sommerfeld and Landé, was also most strikingly born out by the beautiful experiments of Stern and Gerlach on the deflection of molecular rays in a magnetic field, as well as by the investigation of the other remarkable magneto-mechanical effects predicted by Richardson, Einstein and de Haas, and Barnett. Indeed, through all this work the ground was gradually prepared for the next fundamental departure from classical electron theory, symbolized by the idea of electron spin. This new development was initiated by the establishing of the general exclusion principle, to which Pauli was led just by the analysis of the Paschen-Back effect, and received a provisional completion through the introduction by Uhlenbeck and Goudsmit in the theory of atomic constitution of the picturesque idea of the spinning electron with intrinsic magnetic moment, which, in the sense of the correspondence argument, offered so strikingly simple an interpretation of the essential features, not only of the anomalous Zeeman patterns, but also of their transition to the normal triplet with increasing field strength. A quite rational solution of the problem of the electron spin was finally given by the ingenious theory of Dirac, which at the same time brought about a most remarkable completion of electron theory by the prediction regarding the appearance under suitable conditions of electron pairs of opposite charges, so brilliantly confirmed by later experimental discoveries.

Dirac's theory of the electron does not rest on any explicit assumption of a proper electronic magnetism, but like the whole wealth of spectral phenomena all details of Zeeman patterns appear as direct consequences of the modifications, non-vizualizable by mechanical models, which the existence of the quantum of action impose

on classical electron theory. In this connection, the old riddles of the Zeeman effect offer an especially instructive illustration of the essential limitation of the use of space-time pictures in quantum mechanics, which the formulation of the uncertainty principle by Heisenberg has illuminated so clearly. Just like Einstein's theory of general relativity, which has given such a profound harmony to classical physics, this latest development is based on an analysis of the conclusions which can be drawn from direct observations. While the relativity theory is concerned with the dependence of the interpretation of measurements on the choice of the space-time system of reference, we meet in quantum theory with an entirely new situation brought about by the inevitable interaction between objects and measuring instruments. Since according to the nature of observations this interaction is essentially uncontrollable, it implies a novel feature of mutual exclusion between the unambiguous use of space-time concepts and of dynamical conservation laws, which replaces the classical ideal of causality by the broader view point of complementarity.

Zeeman's discovery has thus been an invaluable guide at all stages of modern atomic theory, from the time of the first recognition of the electronic constitution of matter to the recent elucidation of the inherent limits of the methods of classical physics in their treatment of the behaviour of the electrons bound in atoms. Its importance, however, is in no way restricted to this field, but the study of the magnetic influence on the finest structure of spectral lines as well as on the most refined features of the magneto-mechanical effects has even allowed to draw important conclusions about the properties of atomic nuclei. This source of information promises indeed to be of the greatest help for our comprehension of the laws which govern the constitution of the nucleus of the atom, the exploration of which, through the ever increasing harvest of marvelous experimental discoveries, has opened in recent years quite new outlooks for physical science.

Eingegangen: 16 Feb. 1935

ON THE SO-CALLED "VIBRATIONAL PERTURBA-BATIONS" IN BAND SPECTRA

by H. BULTHUIS and D. COSTER

Communication from Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen

Summary:

Perturbations hitherto observed in band spectra do not justify the term "vibrational perturbation", they are on the contrary all explained by Kronig's theory of perturbation. A perturbation in the $A\,^2\Pi_{\frac{1}{2}}$-level of CO^+ is described which has the character of a small shift of a great many successive rotational levels in the same direction giving therefore the impression of a "vibrational perturbation".

The term perturbations in band spectra is used to designate the deviations of the energy levels from their regular succession as it is observed in normal cases. To establish such a succession the molecular energy is commonly thought to consist of an electronic, a vibrational and a rotational term. According to Kronig's theory [1]) two molecular terms "perturb" each other if they lie close together, satisfying at the same time certain conditions, one of which is that their J-values should be the same. Kronig's perturbation theory has been worked out in detail by Ittmann [2]) for the case of a perturbation of a $^2\Sigma$- and an inverted $^2\Pi$-level. Ittmann's predictions were fully verified by the work of Rosenthal, Jenkins, Roots and Mulliken [3]) on CN, of Coster and Brons [4]) on N_2^+ and of Coster, Brons and Bulthuis [5]) on CO^+.

1) R. de L. Kronig, Zs. f. Phys. **50**, 347, 1928.

2) G. P. Iittmann, Zs. f. Phys. **71**, 616, 1931.

3) J. Rosenthal and F. A. Jenkins, Proc. Nat. Ac. Amer. **15**, 381, 1929; F. A. Jenkins, Y. K. Roots and R. S. Mulliken, Phys. Rev. **39**, 16, 1932.

4) D. Coster and H. H. Brons, Zs. f. Phys. **73**, 747, 1931; H. H. Brons, Physica **1**, 739, 1934 and dissertation Groningen 1934.

5) D. Coster, H. H. Brons and H. Bulthuis, Zs. f. Phys. **79**, 787, 1932; H. Bulthuis, dissertation Groningen 1935.

In examining the litterature on bandspectra one often meets with expressions such as "vibrational perturbation" or "perturbation of vibrational constants" which give the impression as if in these cases an anomalous change in the vibrational energy should shift the whole band (including origin and head) in the one or the other direction, a kind of perturbation not anticipated in Kronig's theory.

An anomaly of this kind was claimed by Birge[1]) to occur in the Ångströmbands of CO. To fit these bands into a reasonable bandhead formula it is necessary to shift the head of the $0 \rightarrow 0_$ or the $0 \rightarrow 1_$ transition over a considerable amount. For the moment it looks most probable that in this case we have to do with overcrossing of the A $^1\Pi$-level (v = 1) by the $d^3\Pi$-level (v = 2) and that the perturbation behaves quite normally, the only pecularity lying in the large energy shift for low J-values.

In the case of the Cameron band of CO Johnson and Asundi[2]) found that all heads of the bands with $v' = 1$ are shifted about 4.2 cm^{-1} to the red. Rosenthal and Jenkins[3]), however, showed that this shift of the heads is caused by a normal perturbation of the rotational levels which accidentally takes place for the lines in the neighbourhood of the head in the same direction.

Jevons[4]) has recorded a perturbation of the vibrational levels $v' = 0, 2, 3, 4$ and 5 of the CS-bands. Crawford and Shurcliff[5]) showed, however, that in this case we have to do with an ordinary perturbation. These same authors reject the expression "vibrational perturbation" on theoretical considerations.

In the case of the CP-molecule Herzberg[6]) has shown that three successive vibrational levels are shifted by an amount of about 4.5 cm^{-1}. The same author found a similar behaviour in the spectrum of P_2.

Christy and Naudé[7]) found a shift in the bandheads $v' = 0, 2$ and 4 of the S_2-spectrum of about 17 cm^{-1}. According to

1) R. T. Birge, Phys. Rev. **28**, 1157, 1926.
2) R. C. J. Johnson and R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. A **123**, 560, 1929.
3) J. Rosenthal and F. A. Jenkins, Proc. Nat. Ac. Amer. **15**, 896, 1929.
4) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. A **117**, 351, 1928.
5) F. H. Crawford and U. A. Shurcliff, Phys. Rev. **45**, 860, 1934.
6) G. Herzberg, Nature **126**, 131, 1930.
7) C. Christy and S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931.

these authors this perturbation "might be due either to perturbations of the rotational lines near the heads or to perturbations of the vibrational levels".

Also Biskamp[1]) in his discussion of perturbations in the CO^+-spectrum uses the expression "vibrational perturbation". He finds that the heads of the first positive carbongroup with $v' = 7$ are shifted to an amount of 26 cm^{-1}, which he ascribes to a "perturbation of the vibrational constants".

It is the aim of the present paper on the one hand to emphasise once more, as has already been done by Crawford and Shurcliff, that the perturbations hitherto observed do not justify the expression "vibrational perturbation" but that on the contrary the known perturbations in band specta are adequately explained by Kronig's theory. On the other hand we wish to discuss more particularly under which special conditions the perturbations in band spectra might have the character of a shift of a great many successive rotational levels in the same direction to a nearly constant amount which might give the impression of a "vibrational perturbation". We will discuss this question with the help of new results in the comet-tail bands of CO^+ obtained by one of the present authors[2]). As the $^2\Sigma$-$^2\Pi$-perturbation concerned has been treated theoretically by Ittmann, we will first of all give a brief outline of Ittmann's theory. In figure 1 the overcrossing of an inverted doublet Π-level by a doublet Σ-level is given. Both Π-levels are denoted by two dotted lines in order to distinguish from each other the two Λ-doubling components. At a point of intersection only one Λ-doubling component of the Π-level is perturbed as Σ-levels have no Λ-doubling and only states of the same symmetry perturb each other. For the energies of the perturbed levels we get according to Ittmann:

$$\begin{matrix} W_i'' \\ W_k'' \end{matrix} = \frac{W_k' + W_i'}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W_k' - W_i'}{2}\right)^2 + H_{ii}'} \qquad (1)$$

where (i, k) may have the following values (see figure 1): (2,4); (1,3); (2,6) and (1,5). W_k' and W_i' are the unperturbed energies, whereas the matrixelements H'_{ik} are:

1) H. Biskamp, Zs. f. Phys. **86**, 33, 1933.
2) H. Bulthuis, dissertation Groningen 1935.

$$
\begin{aligned}
H'_{13} &= \alpha\, H^{\circ}_{13} && - \beta\, (H^{\circ}_{15} - H^{\circ}_{16}) \\
H'_{24} &= \alpha\, H^{\circ}_{13} && - \beta\, (H^{\circ}_{15} + H^{\circ}_{16}) \\
H'_{15} &= \alpha\, (H^{\circ}_{15} - H^{\circ}_{16}) + \beta\, H^{\circ}_{13} && \\
H'_{26} &= \alpha\, (H^{\circ}_{15} + H^{\circ}_{16}) + \beta\, H^{\circ}_{13} &&
\end{aligned}
\tag{2}
$$

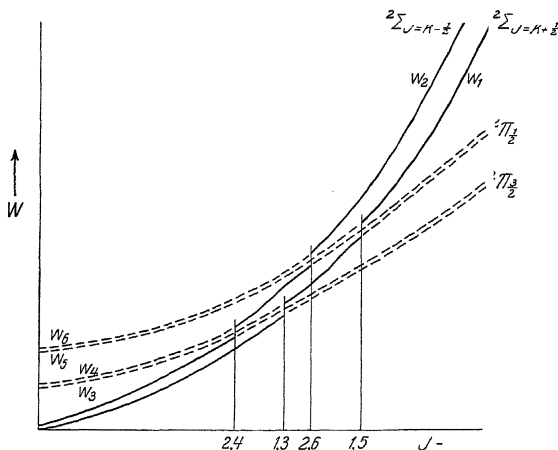



Fig. 1. Overcrossing of inverted doublet Π-level by a doublet Σ-level which causes perturbation. The Π-levels are denoted by dotted lines, the Σ-levels by fully drawn lines. The energy is given in the vertical direction, the quantum number J in the horizontal direction.

The factors α and β have the following meaning:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{H^{\circ}_{35}}{\Delta'_{35}}\right)^2}\right)}$$

and

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{H_{35}}{\Delta'_{35}}\right)^2}\right)} \quad \text{where } \Delta'_{35} = W'_5 - W'_3$$

The matrixelements H° of I t t m a n n's original perturbation determinant occurring in the above formulae are:

$$
\begin{aligned}
H^{\circ}_{35} &= B_{\Pi} \sqrt{(J - {}^1/_2)\,(J + {}^3/_2)} \\
H^{\circ}_{13} &= a \sqrt{(J - {}^1/_2)\,(J + {}^3/_2)} \\
H^{\circ}_{15} &= b \\
H^{\circ}_{16} &= c\,(J + {}^1/_2)
\end{aligned}
\tag{3}
$$

where a, b and c in general are small compared with the rotational constant B_Π and practically independent of J.

We will first discuss the perturbation elements for small J-values. If $J \sim 0$ then $\alpha \sim 1$ and $\beta \sim 0$ whereas the matrixelements of (3) are almost zero with the exception of $H^{\circ}_{15} = b$. We thus see that for $J \sim 0$ only the perturbations in $\Pi_{1/2}$ will remain observable, whereas those in $\Pi_{3/2}$ are almost zero (see formula 2). We in addition wish to satisfy the condition that for small-values of J the energy shift caused by the perturbation shall vary only slowly with J and remain in the same direction („vibrational'' perturbation!). This will only occur if the energies of the two perturbing levels do not approach each other other too closely. In this case, however, we have to fear that the perturbation should not be observable at all. Now as has been pointed out by Herzberg [1]) the perturbations are largest when we are dealing with energy levels in the neighbourhood of a point of intersection of the potential curves of the two perturbing electronic states. This influence may partly compensate the unfavourable influence of the large energy distance of the perturbing levels referred to above.

The perturbations observed in the upper level $^2\Pi$ of the comet tail bands give an excellent illustration of the above statements. With the exception of the vibrational levels $v = 8$ [2]) and $v = 13$ [3]), in which perturbations of the normal type are observed, the band lines behave apparently quite normally. If, however, the doublet differences $\Pi_{1/2}$—$\Pi_{3/2}$ are considered some remarkable anomalies are revealed. These doublet differences are given for different v-values in table 1. They are calculated from the corresponding band lines with low J-values of the comet tail bands measured by Coster, Brons and Bulthuis [4]) and by Bulthuis [4]). In figure 2 these same doublet differences are given as a function of v. As is seen, these differences do not lie on a smooth curve but show some typical deviations. These deviations are given in the last column of table 1 and also in figure 3. The two values given for $v = 13$ relate to the two Λ-doubling components which are shifted by different amounts. Since for $J = 0$, as was shown above, no perturbations

1) G. Herzberg, Ergenb. d. exakt. Naturw. **10**, 52, 1931.
2) D. Coster, H. H. Brons and H. Bulthuis, Zs. f. Phys. **79**, 787
3) H. Bulthuis, dissertation Groningen 1935.
4) l. c.

TABLE 1

Doublet difference of the electronic state $A\ ^2\Pi$ of the CO^+-spectrum

v	energies in cm^{-1}		
	obs.	calc.	Δ
3	125.28	125.24	+0.04
4	125.03	125.10	—0.07
5	124.95	124.93	+0.02
6	124.81	124.72	+0.09
7	124.70	124.49	+0.21
8	127.42	124.20	+3.22
9	122.91	123.98	—1.07
10	123.24	123.52	—0.28
11	123.20	123.11	+0.09
12	123.04	122.68	+0.36
13	119.36 120.54	122.20	—2.84 —1.66
14	121.49	121.63	—0.14

should remain in $\Pi_{3/2}$, these deviations reveal a perturbation in $\Pi_{1/2}$. This perturbation is caused, as was formerly shown by Coster,

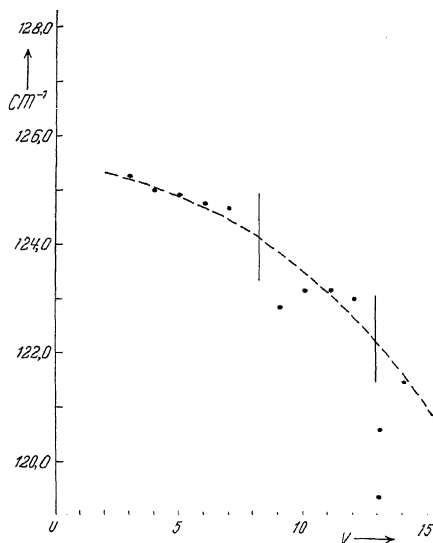



Fig. 2. Doublet difference of the electronic state $A\ ^2\Pi$ of CO^+ as a function of v.

Brons and Bulthuis, by the normal state $X\ ^2\Sigma$. In figure 4 the relative positions of the vibrational levels of $A\,^2\Pi$ and $X^2\Sigma$ are given. The Π-levels $v = 8$ and $v = 13$ lie close to the Σ -levels $v = 14$

and $v = 18$ respectively. In these levels perturbations of the ordinary type are observed [1]). The other levels e.g. $v = 7, 9$ are farther removed from the corresponding Σ-levels. They show, as has been

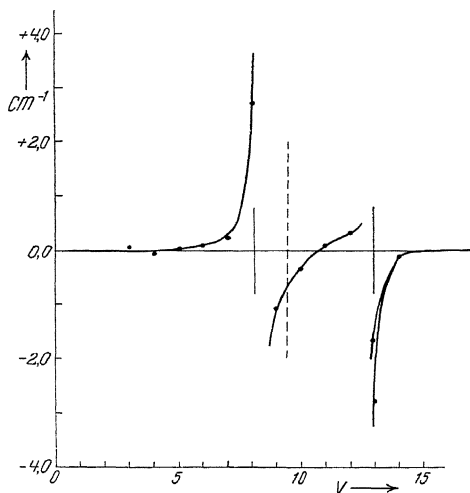



Fig. 3. Deviations of the doublet difference of $A\,^2\Pi$ from a smooth curve.

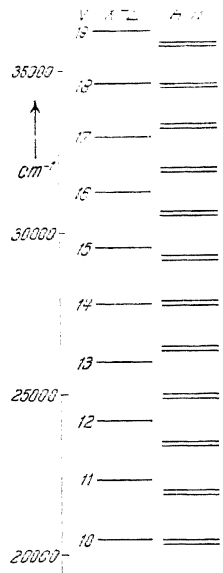



Fig. 4. Relative positions of the vibrational levels $A\,^2\Pi$ and $X\,^2\Sigma$ of CO^+.

discussed above, a small shift of the $\Pi_{1/2}$-rotational levels which lies in the same direction and varies only slowly with J, giving in this way the impression of a „perturbation of the vibrational constant". Indeed figure 3 is entirely analogous to a normal perturbation, the only difference being that v in stead of J is used as independent variable. The change in the direction of the perturbation once between $v = 8$ and 9 and again between $v = 12$ and $v = 13$ denoted in figures 2 and 3 by the vertical fully drawn lines is also in this case connected with

1) That they are not found in $v = 3$, though $\Sigma(v = 10)$ lies in the neighbourhood is due to the fact that here we are far removed from the point of intersection of the potential curves concerned. The value of v at which approximately this intersection takes place has been denoted in figure 3 by the vertical dotted line.

the fact that the perturbing Σ-level lies to the one or the other side of the Π-level in question. Finally we will call the attention to a peculiarity of figure 3. For $v = 8$ both Λ-doubling components are perturbed by nearly the same amount, whereas for $v = 13$ as is seen in figure 3 a rather large difference is found. This may easily be understood remembering that the one Λ-doubling component of the Π-state is perturbed by the one Σ-level with $J = K + \frac{1}{2}$ (see figure 1) and the other by the Σ-level with $J = K - \frac{1}{2}$. Now for $v = 8$ the energy difference between $\Pi_{1/2}$- and Σ-level is so large that the small difference between the two Σ-levels (with low J-values) has no appreciable influence. For $v = 13$, however, the Π-level lies very close to the Σ-level $v = 18$, so that in this case the energy difference between both Σ-levels still plays a part.

Received: 17 Feb. 1935

ÜBER EIN ADDITIONSTHEOREM FÜR LAGUERRESCHE POLYNOME

von A. RUBINOWICZ, Lemberg

Die folgenden Überlegungen stehen im Zusammenhange mit der Theorie des Elektrons im Magnetfelde und nehmen ihren Ausgang von der Lösung der Diracschen Gleichung für ein homogenes magnetisches Feld H. Wirkt H in der Richtung der positiven z-Achse und verwendet man im Einklange damit für das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ den Ausdruck

$$\mathfrak{A} = \frac{H}{2}(-\mathfrak{i}y + \mathfrak{j}x) = \tfrac{1}{2}[\mathfrak{H}\,\mathfrak{r}] \tag{1}$$

so kann man die Diracsche Gleichung durch Separation der Variabeln in einem System von Zylinderkoordinaten

$$x + iy = \rho\, e^{i\phi},\ z = z$$

lösen [1]). Entsprechend der Tatsache, dass in der klassischen Physik in einem homogenen magnetischen Felde die Bewegung des Elektrons in der Richtung des Feldes mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt, ist der Impuls p des Elektrons in dieser Richtung auch in der Quantentheorie nicht festgelegt. Wir haben es daher hier mit einem kontinuierlichen Energiespektrum zu tun, das durch

$$E^2 = E_0^2 + c^2(8\beta\hbar j + p^2)$$

gegeben wird. Dabei bedeutet: $E_0 = m_0c^2$ die Ruhenergie des Elektrons, $\hbar = h/2\pi$, $\beta = eH/4c\hbar$ und j die Impulsmomentquantenzahl. Ausser von j hängen die Eigenfunktionen noch von einer weiteren Quantenzahl

$$m = j,\ j-1,\ \ldots,\ 1,\ 0,\ -1,\ \ldots \tag{2}$$

ab, die den Wert des Impulsmomentes in Bezug auf den Koordinatenursprung festlegt. Betrachtet man die Projektion der Elektronen-

1) I. I. Rabi, Zs. f. Phys. Bd. 49, S. 507, 1928.

bahn auf die x, y-Ebene, so entsprechen dabei in der älteren Quantentheorie die Zahlenwerte $j \geqq m \geqq +1$ einer Bewegung des Elektrons, bei der der Koordinatenursprung innerhalb der kreisförmigen Bahn liegt und insbesondere für $m = j$ mit dem Mittelpunkt des Kreises zusammenfällt. Für $m \leqq 0$ liegt hingegen der Koordinatenursprung ausserhalb des von der Kreisfläche umschlossenen Gebietes. Das Vorhandensein des Spins bedingt dabei bei gegebenem E und p für jeden Zahlenwert von j und m das Auftreten zweier linear unabhängiger Eigenlösungen $u^{(1)}(j, m)$ und $u^{(2)}(j, m)$. Setzt man nun

$$\xi = \sqrt{2\beta}\, \rho\, e^{i\phi}, \quad \eta = \xi\xi^* = 2\,\beta\,\rho^2, \quad \mu = \sqrt{\frac{E - E_0}{E + E_0}}, \lambda = \frac{1}{c}\sqrt{E^2 - E_0^2}$$

so lässt sich das in Bezug auf ρ und φ normierte System der Eigenfunktionen unseres Problems mit Hilfe der L a g u e r r e schen Polynome $L_n^m(\eta)$ darstellen in der Form:

Für $j \geqq m \geqq 1$:

$$u^{(1)}(j, m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2\beta(\lambda - p)}{\lambda(1 + \mu^2)} \frac{(j - m)!}{(j - 1)!^3}}\, e^{i p z/\hbar}\, e^{-\eta/2} \{\mu\, \xi^{m-1} L_{j-1}^{m-1}(\eta),$$
$$-\frac{\mu}{i}\sqrt{\frac{\lambda + p}{\lambda - p}} \frac{1}{j^{3/2}} \xi^m L_j^m(\eta),\ \xi^{m-1} L_{j-1}^{m-1}(\eta), -\frac{1}{i}\sqrt{\frac{\lambda + p}{\lambda - p}} \frac{1}{j^{3/2}} \xi^m L_j^m(\eta)\} \tag{3}$$
$$u^{(2)}(j, m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2\beta(\lambda + p)}{\lambda(1 + \mu^2)} \frac{(j - m)!}{(j - 1)!^3}}\, e^{i p z/\hbar}\, e^{-\eta/2} \{\mu\, \xi^{m-1} L_{j-1}^{m-1}(\eta),$$
$$\frac{\mu}{i}\sqrt{\frac{\lambda - p}{\lambda + p}} \frac{1}{j^{3/2}} \xi^m L_j^m(\eta), -\xi^{m-1} L_{j-1}^{m-1}(\eta), -\frac{1}{i}\sqrt{\frac{\lambda - p}{\lambda + p}} \frac{1}{j^{3/2}} \xi^m L_j^m(\eta)\}$$

Für $m \leqq 0$ lauten hingegen die Lösungen, wenn man durch einen Stern die Bildung des konjugiert komplexen Wertes anzeigt:

$$u^{(1)}(j, m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2\beta(\lambda - p)}{\lambda(1 + \mu^2)} \frac{(j - 1)!}{(j + |m|)!^3}}\, e^{i p z/\hbar}\, e^{-\eta/2} \{\mu\, \xi^{*|m|+1} L_{j+|m|}^{|m|+1}(\eta),$$
$$\frac{\mu}{i}\sqrt{\frac{\lambda + p}{\lambda - p}}\, j^{\frac{1}{2}}\, \xi^{*|m|} L_{j+|m|}^{|m|}(\eta),\ \xi^{*|m|+1} L_{j+|m|}^{|m|+1}(\eta),\ \frac{1}{i}\sqrt{\frac{\lambda + p}{\lambda - p}}\, j^{\frac{1}{2}}\, \xi^{*|m|} L_{j+|m|}^{|m|}(\eta)\} \tag{4}$$
$$u^{(2)}(j, m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2\beta(\lambda + p)}{\lambda(1 + \mu^2)} \frac{(j - 1)!}{(j + |m|)!^3}}\, e^{i p z/\hbar}\, e^{-\eta/2} \{\mu\, \xi^{*|m|+1} L_{j+|m|}^{|m|+1}(\eta),$$
$$\frac{\mu}{i}\sqrt{\frac{\lambda - p}{\lambda + p}}\, j^{\frac{1}{2}} \xi^{*|m|} L_{j+|m|}^{|m|}(\eta), -\xi^{*|m|+1} L_{j+|m|}^{|m|+1}(\eta),\ \frac{1}{i}\sqrt{\frac{\lambda - p}{\lambda + p}}\, j^{\frac{1}{2}} \xi^{*|m|} L_{j+|m|}^{|m|}(\eta)\}$$

2. Das Vektorpotential (1), das dem obigen Lösungssystem der D i r a c schen Gleichung zugrunde liegt, ist bezüglich einer Drehung um die z-Achse invariant. Der Ursprung des zur Herstellung der Eigenwertlösungen benutzten Koordinatensystems besitzt somit gegenüber dem verwendeten Vektorpotential (1) eine spezielle Lage. Da aber das magnetische Feld H homogen ist, ist physikalisch kein Punkt des Raumes vor dem anderen ausgezeichnet. Wählt man daher einen anderen Punkt, etwa $x = x_0$, $y = y_0$, $z = 0$ zum Ursprung eines neuen Systems von Zylinderkoordinaten

$$X + iY = Re^{i\psi}, \; Z = z$$

so muss es demnach möglich sein, auch für dieses neue Koordinatensystem R, ψ, Z ein vollständiges Orthogonalsystem von Eigenlösungen unseres Problems zu finden. Setzt man $x_0 + iy_0 = \rho_0 e^{i\phi_0}$, so ist offenbar $x + iy = x_0 + iy_0 + X + iY$ d.h.

$$\rho e^{i\phi} = \rho_0 e^{i\phi_0} + Re^{i\psi}.$$

Bezeichnet man mit $\mathfrak{A}' = H/2\,(-\mathfrak{i}\,(y_0 + Y) + \mathfrak{j}\,(x + X_0))$ das Vektorpotential (1) ausgedrückt durch die neuen Koordinaten X, Y und mit $\mathfrak{A}_0 = H/2\,(-\mathfrak{i}\,Y + \mathfrak{j}\,X)$ das Vektorpotential des Feldes H bezogen auf x_0, y_0 als Koordinatenursprung, so ist

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{A}_0 + \operatorname{grad} V$$

wobei V durch

$$V = \frac{H}{2}(-y_0 X + x_0 Y) = \frac{H}{2}\,\mathfrak{Im}\,(X + iY)\,(x_0 - iy_0) =$$

$$= \frac{H}{2}\,\mathfrak{Im}\,[(x + iy) - (x_0 + iy_0)]\;(x_0 - iy$$

$$= \frac{H}{2}\,\mathfrak{Im}\,(x + iy)\;(x_0 - iy_0) = \frac{H}{2}\,R\,\rho_0 \sin(\psi - \varphi_0) =$$

$$= \frac{H}{2}\,\rho\,\rho_0$$

gegeben wird und der Operator grad an den Koordinaten X, Y, Z angreift.

Die D i r a c sche Differentialgleichung besitzt nun, in den neuen Koordinaten X, Y, Z geschrieben, die gleiche Gestalt, wie in den ursprünglichen Koordinaten x, y, z. Es tritt nur statt $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential $\mathfrak{A}'$ auf, das sich von $\mathfrak{A}$ um grad V unterscheidet. Die Lösung u' der neuen D i r a c schen Gleichung kann aber in einem

solchen Falle aus der Lösung u der ursprünglichen Diracschen Differentialgleichung durch eine Eichtransformation gewonnen werden. Es ist einfach mit Rücksicht auf (6):

$$u' = e^{-i\, e\, \hbar c\, V}\, u = e^{-i\, 2\beta\, R\rho_0 \sin(\psi - \phi_0)}\, u = e^{-i\, 2\beta\, \rho\, \rho_0 \sin(\phi - \phi_0)}\, u$$

wobei u eine Lösung der ursprünglichen Diracschen Gleichung darstellt, in der ρ, φ, z durch R, ψ, Z ersetzt sind. Der Kürze wegen soll ein System von Eigenfunktionen, das mit Hilfe eines Koordinatensystems erhalten wurde, dessen Ursprung im Punkte Q liegt, als das zum Punkte Q gehörige System von Eigenfunktionen bezeichnet werden.

3. Das gesuchte Additionstheorem der Laguerreschen Polynome kann nun als Spezialfall der Invarianz eines bilinearen Ausdruckes angesehen werden, der zunächst angegeben werden soll. Betrachten wir die Gesamtheit von Eigenfunktionen, die zu einem bestimmten Werte von j und p, also auch zu einem bestimmten Werte von E gehören. Gegebenen Werten der Quantenzahl m (vgl. (2)) entsprechen dann nach (3) und (4) noch zwei verschiedene Eigenfunktionen, die wir nun mit $u^{(n)}(P, Q, m)$ ($n = 1$ oder 2) bezeichnen. P sei dabei der Punkt, für den der Funktionswert berechnet werden soll, und Q der Punkt, zu dem das System der Eigenfunktionen gehört. Liegen nun zwei verschiedene Systeme von normierten und orthogonalisierten Eigenfunktionen vor, die zu zwei verschiedenen Punkten Q und Q' gehören, so hängen diese beiden Systeme durch eine unitäre Transformation miteinander zusammen. Ist also u_ν die ν-te Komponente der Lösung u der Diracschen Gleichung, so muss demnach

$$u_\nu^{(n')}(P, Q', m') = \sum_{\substack{m=j \\ n=1,2}}^{-\infty} u_\nu^{(n)}(P, Q, m)\; S_{m,\, m'}^{(n,\, n')}$$

sein, wobei die $S_{m,\, m'}^{(n,\, n')}$ von ν nicht abhängen und die Relationen

$$\sum_{\substack{m'=j \\ n'=1,2}}^{-\infty} S_{\overline{m},\, m'}^{*(\overline{n},\, n')}\; S_{m,\, m'}^{(n,\, n')} = \delta_{\overline{n},\, n}\, \delta_{\overline{m},\, m}$$

erfüllen. Daraus kann man aber schliessen, dass

$$\sum_{\substack{m'=j \\ n'=1,2}}^{-\infty} u_{\nu_1}^{*(n')}(P', Q', m')\; u_{\nu_2}^{(n')}(P, Q', m') = \sum_{\substack{m=j \\ n=1,2}}^{-\infty} u_{\nu_1}^{*(n)}(P', Q, m)\; u_{\nu_2}^{(n)}(P, Q, m) \quad (7)$$

d.h. dass der obige bilineare Ausdruck invariant ist gegenüber der Lage des Punktes Q zu dem das orthogonale und normierte System der Eigenfunktionen mit gegebenem j und p gehört.

Wir spezialisieren nun den obigen bilinearen Ausdruck (7) in der Weise, dass wir den Punkt P' mit Q' zusammenfallen lassen. Da für $\rho = 0$ der Ausdruck $\xi^{\mu} L_{\lambda}^{\mu}(\eta)$ verschwindet, wenn $\mu \neq 0$ ist und nur $\xi^0 L_{\lambda}^0(\eta)$ für $\rho = 0$ den von Null verschiedenen Wert $L_{\lambda}(0) = \lambda!$ annimmt, so verschwinden, wie aus (3) und (4) folgt, auf der linken Seite von (7) im Grenzfalle $P' \to Q'$ für $\nu_1 = 1$ oder 3 alle Glieder mit Ausnahme der beiden für $m' = 1$ und für $\nu_1 = 2$ oder 4 alle Glieder mit Ausnahme der beiden für $|m'| = 0$. Wir erhalten somit die Additionstheoreme:

$$\sum_{n'=1,2} u_{\nu_1}^{*(n')}(P', P', m')\, u_{\nu_2}^{(n')}(P, P', m') = \sum_{\substack{m=j \\ n=1,2}}^{-\infty} u_{\nu_1}^{*(n)}(P', Q, m)\, u_{\nu_2}^{(n)}(P, Q, m) \quad (8)$$

wobei $m' = 1$ für $\nu_1 = 1$ oder 3 und $|m'| = 0$ für $\nu_1 = 2$ oder 4 zu setzen ist. Wird nun in dieser Relation noch Q in den Koordinatenursprung verlegt und ist die Lage der beiden Punkte P und $P' = Q'$ durch $\rho e^{i\phi}$ und $\rho_0 e^{i\phi_0}$ gegeben, so wird die Lage von P in Bezug auf $P' = Q'$ nach (5) durch $R e^{i\psi}$ bestimmt. Mit Rücksicht auf den speziellen Bau der Eigenlösungen (3) und (4) erhalten wir aber aus (8) nur zwei wesentlich voneinander verschiedene Additionstheoreme der Laguerreschen Polynome:

$$e^{-\beta R^2 - i\, 2\beta R \rho_0 \sin(\psi - \phi_0)} L_{j-1}(2\beta R^2) = e^{-\frac{1}{2}(\eta + \eta_0)} \Big\{ \sum_{m=1}^{j} \frac{(j-m)!}{(j-1)!^2} (\xi_0^* \xi)^{m-1} L_{j-1}^{m-1}(\eta_0) L_{j-1}^{m-1}(\eta) +$$

$$+ \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{(j-1)!^2}{(j+m)!^3} (\xi_0 \xi^*)^{m+1} L_{j+m}^{m+1}(\eta_0) L_{j+m}^{m+1}(\eta) \Big\}$$

$$e^{-\beta R^2 - i\, 2\beta R \rho_0 \sin(\psi - \phi_0)} \sqrt{2\beta}\, R\, e^{i\psi} L_j^{(1)}(2\beta R^2) =$$

$$= e^{-\frac{1}{2}(\eta + \eta_0)} \Big\{ \sum_{m=1}^{j} \frac{(j-m)!}{(j-1)!^2} (\xi_0^* \xi)^{m-1} \xi L_{j-1}^{m-1}(\eta_0) L_j^m(\eta) -$$

$$- \sum_{0}^{+\infty} \frac{j!^2}{(j+m)!^3} (\xi_0 \xi^*)^{m+1} \xi^{*-1} L_{j+m}^{m+1}(\eta_0) L_{j+m}^{m}(\eta) \Big\}.$$

Dabei bezeichnet:

$$\xi_0 = \sqrt{2\beta}\, \rho_0\, e^{i\phi_0}, \quad \eta_0 = \xi_0 \xi_0^* = 2\beta \rho_0^2.$$

Diese beiden Additionstheoreme lassen sich auch durch eine direkte Rechnung verifizieren, die zwar einfach aber doch ein wenig lang ist.

Mit Hilfe der beiden obigen Additionstheoreme kann man in der bilinearen Formel für den Greenschen Tensor der Diracschen Gleichung im Falle eines homogenen magnetischen Feldes die Summation nach m ohne weiteres ausführen.

Eingegangen: 18 Feb. 1935.

ISOTOPIEEFFEKTE IN DEN BANDENSPEKTREN DER HYDRIDE UND DEUTRIDE, BESONDERS AgH/AgD

von E. HULTHÉN und E. KNAVE, Stockholm

Physikalisches Institut der Universität

Zusammenfassung

Die in den Bandenspektren von AlH/AlD, CaH/CaD und NaH/NaD gefundenen Abweichungen zwischen den spektroskopischen und den aus den Atomgewichten berechneten Massenverhältnissen werden näher erörtert. Vorläufige Daten einer Untersuchung über die Bandenspektren von AgH/AgD, wo ähnliche Effekte hervortreten, werden mitgeteilt. Es wird gezeigt, dass in den letztgenannten Molekülen ein grosser Elektronenisotopieeffekt (ν_eAgH—ν_eAgD = 8,46 cm^{-1}) hervortritt.

In einer früheren Untersuchung über die Bandenspektren von AlH/AlD ist nachgewiesen worden [1], [2], [3]) dass die gewöhnlichen Isotopieformeln der Bandenspektren die beobachteten Ergebnisse nicht genau wiedergeben können. So hat es sich gezeigt, dass das aus den spektroskopischen Daten berechneten Massenverhältnis $\rho^2 =$ $= \mu$AlH/μAlD (= 0,51885) wo μ die reduzierte Masse des Isotopmoleküles angibt, nicht exakt mit dem aus den Atomgewichten berechneten Verhältnis (ρ^2 = 0,51848) übereinstimmt. Die einfachste Deutung dieses Ergebnisses wäre vielleicht die, dass die halbzahlige Quantelung der Kernschwingungstermen nach Potenzen von $(v + \frac{1}{2})$ nur als eine angenäherte Lösung zu betrachten wäre.

Das Molekülmodell, wo die Molekülmasse in zwei gedachte Massenpunkte konzentriert wird, ist jedoch als eine sehr weitgehende Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse zu betrachten. Von diesem Gesichtpunkte aus scheint es verständlich, die Erklärung des obengenannten Effektes in einem entwickelteren Molekülmodell, wo auch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronensysteme und den Atomkernen mitgenommen wird, zu suchen. Prinzipiell kommen dabei zwei Möglichkeiten in Betracht. Wir können entweder den Effekt auf eine Kontraktion des Kernabständes r_e des Deutridmolekü-

les im Verhältnis zu dem des Hydridmoleküles ($\sim 6.10^{-12}$ cm) oder auch kann der Effekt darauf beruhen, dass unsere Ableitung für die reduzierte Masse des Moleküles ($\mu = M_1 M_2 / [M_1 + M_2]$ nicht ganz berechtigt ist, weil dies voraussetzt, dass die Molekülmasse in den zwei gedachten Massenpunkten konzentriert ist. In einem Metallhydride, wo der Schwerpunkt des Moleküles nahe an dem Kern des Metallatoms gelegen ist, muss nämlich Rücksicht auf dem Beitrag des Trägheitsmomentes, der entsteht, wenn das molekülare Elektronensystem ganz oder teilweise in Rotation und Kernschwingungen teilnimmt, genommen werden. So lässt sich die obengenannte Diskrepanz ganz und gar deuten, wenn wir annehmen, dass drei Elektronen aus der Elektronenhülle des Al-Atomes an dem Wasserstoffatome in dessen Schwingungs- und Rotationsbewegung innerhalb des Moleküles teilnehmen. Eine angenäherte Berechnung von dem Trägheitsmoment des Elektronensystems vom Al-Atome zeigte [2], [3]) dass diese den gefundenen Effekt ganz wiedergeben konnte. Wir wollen m.a.W. das resultierende Trägheitsmoment des Moleküles in der Form:

$$I = \mu r^2 + i_e, \tag{1}$$

wo i_e das Trägheitsmoment des freien Metallatomes angibt, ausdrücken. In wie fern die Elektronenhülle des Al-Atomes ganz und gar oder nur die äusseren Valenzelektronen in der Molekülrotation teilnehmen, lässt sich nicht entscheiden, da der Beitrag der inneren Elektronenschalen zum Trägheitsmoment klein ist. Die Frage scheint überhaupt von theoretischen Standpunkte aus wenig beachtet gewesen zu sein, obwohl sie Probleme von weit allgemeiner Bedeutung als das hier besprochene bietet.

Wie Kronig [4]) hat zeigen können, wird ein Effekt der erstgenannten Art erhalten, wenn wir eine weitgehende Wechselwirkung zwischen der Elektronenkonfiguration und den Kernen in Betracht nehmen, was eine kleine Steigerung (δr) des Kernabstandes mit sich führt

$$\delta r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{2L(L+1)}{f r^3} \tag{2}$$

L entspricht dem resultierenden Bahnimpulsmomente des Elektronensystemes für den Fall, wenn Wasserstoff und Metallkern zusammenschmelzen („united atoms"). Weil AlH im Grundzustand $3p\sigma^2\ {}^1\Sigma$ hierbei vermutlich einem ${}^1D$-Term in Si($L = 2$) entspricht

und da die obengenannte Korrektion für das schwere Isotop-molekül (μ AlD > μ AlH) kleiner ist als für das leichtere, wird eine bezweckte Korrektion ($\sim 2{,}8 \times 10^{-12}$ cm) erhalten.

Zu den beiden in (1) und (2) gegebenen Effekten kommt aber in diesem Falle noch ein dritter Korrektionsfaktor. Wie aus der Theorie von van Vleck hervorgeht, kann die berechnete spektroskopische Konstante B^* nicht ohne weiteres mit dem molekularen Trägheitsmomente ($B = h^2/8\pi^2 \mu r^2$) verglichen werden, sondern muss im Falle der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Termen (Fall „pure precession") mit folgendem Ausdruck ersetzt werden:

$$B^* = B - \frac{(2B\, l(l+1)}{\nu(\Pi\Sigma)} \tag{3}$$

Dieser bietet an und für sich gewisse Ähnlichkeiten mit Kronigs Korrektion. Bei Verwendung dieser Korrektion für den Normalzustand $^1\Sigma$ in AlH/AlD, der in Wechselwirkung mit dem aktivierten Zustand $^1\Pi$ steht, werden tatsächlich auch die gefundenen Abweichungen der B-Werte zu einem Minimum begrenzt, das auf die Unvollständigkeit der Theorie zurückgeführt werden kann ($\rho^2_{Korr} = 0.51855$). Damit sind jedoch nicht die aus den Kernschwingungsdaten gefundenen Massenverhältnisse erklärt.

Ein ähnlicher Effekt wie in AlH/AlD und von derselben Grösse ist neulich von W. W. Watson [5]) bei einem Vergleich der B_v-Werte in den Bandenspektren von CaH/CaD nachgewiesen. Die Deutung des Effektes ist in beiden Fällen dieselbe.

Von einem empirischen Standpunkte aus scheint uns folglich das Problem noch nicht ganz klargelegt zu sein, und das Interesse muss deshalb an eine Untersuchung der Fälle, wo die obengenannten Korrektionsterme nach Kronigs und van Vlecks Theorien zu vernachlässigen oder wenigstens sehr klein sind, zu knüpfen. Ein solches Beispiel ist schon vorhanden in der von Hardy, Barker und Dennison [6]) ausgeführten Untersuchung über das ultrarote Kernschwingungsspektrum von HCl/DCl und diese scheint Kronigs Theorie zu bestätigen, da hier fast genau das aus den Atomgewichten zu erwartende Massenverhältnis gefunden wurde. Wenn aber auch dies Resultat auf die zuverlässigsten im ultraroten Gebiete vorhandenen Messungen baut, dürfte das Beobachtungsmaterial in Umfang und Genauigkeit in dieser Hinsicht kaum mit dem, was aus dem Studium der Elektronenbanden-

spektra erhalten werden kann, verglichen werden. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist schon auch von Olsson [7]) über das Bandenspektrum von NaH/NaD in Absorption $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma^*$ ausgeführt. Der Normalzustand $3s\sigma^2\ {}^1\Sigma$ in diesen Molekülen erfüllt die obengenannten Bedingungen ($L = 0$, $l = 0$) und sollte folglich nach Kronig keine Abweichung von dem aus den Atomgewichten berechneten ρ-Werte zeigen. Aus den beobachteten B_0 und B_1-Werten findet aber Olsson $\rho^2 = 0.52181 \pm 0.00015$, was sich bestimmt von dem erwarteten $\rho^2 = 0.52147$ unterscheidet. Die Abweichung ist von derselben Grösse wie für AlH/AlD (0.06%) und dürfte deshalb als eine Stütze für die unter (1) angeführte Betrachtungsweise angegeben werden. Bei einer Berechnung des ρ-Wertes aus dem aktivierten Zustande $3s\sigma p\sigma\ {}^1\Sigma^*$ muss aber wieder die obengenannten Korrektionstermen berücksichtigt werden. Aus den zahlreichen in Absorption hervortretenden Kernschwingungszustände $v' = 4, 5, \ldots 17$, erhielt Olsson aus den Kernschwingungsdaten $\rho^2 = 0.52160$, was niedriger als der früher genannte aber doch bestimmt höher als der erwartete Wert ist. Prinzipiell sind wohl auch kleine reelle Abweichungen zwischen den aus Rotation und Kernschwingungsdaten berechneten ρ-Werten nach der unter (1) angegebenen Betrachtungsweise zu erwarten.

Eine ausführliche Analyse des $^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma$ Systemes in AgH ist früher von Bengtsson-Knave und Olsson [8]), ausgeführt. Unsere jetzigen Aufnahmen wurden in der zweiten Ordnung eines Rowlandgitters (Dispersion 0,9 Å/mm) gemacht. Der verwendete schwere Wasserstoff hatte eine bedeutende Konzentration. Die von uns hier gelieferten Angaben sind einer Analyse des AgD-Spektrums, vier Niveaus des aktivierten $^1\Sigma^*$ und sieben Niveaus des Normalzustandes $^1\Sigma$ umfassend, entnomen. Um den Vergleich zwischen den beiden Isotopenspektren sicherzustellen, ist auch das AgH-Spektrum neugemessen worden. Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der Rotationskonstanten $B(u)$, der Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(u)$ und den in Zusammenhang damit abgeleiteten (α_u).

Die in Tab. 1 gegebene $\Delta G(u)$-Werte des Normalzustandes können wir jetzt in folgende Ausdrücke für die Kernschwingungstermen zusammen fassen:

$$\text{AgH:} \quad G(u) = 1759{,}62\, u - 33{,}96\, u^2 - 0{,}011\, u^3 + \ldots \qquad (4a)$$

$$\text{AgD:} \quad G(u) = 1250{,}73\, u - 17{,}15\, u^2 - 0{,}004\, u^3 + \ldots \qquad (4b)$$

TABELLE 1

u	AgH			u	AgD		
	B(u)	Δ G(u)	α(u)		B(u)	Δ G(u)	α(u)
0,5	6,3463			0,5	3,2211		
1,5	6,1462	1691,67	0,2002	1,5	3,1493	1216,41	0,0721
2,5	5,9460	1623,66	0,2000	2,5	3,0771	1182,06	0,0720
3,5	5,7455	1555,59	0,2004	3,5	3,0054	1147,68	0,0720
4,5	5,5450	1487,30	0,2015	4,5	2,9332	1113,28	0,0719
				5,5	2,8606	1078,81	0,0722
				6,5	2,7874	1044,29	0,0733

In Tab. 2 gibt der linke Teil einen Vergleich zwischen den für AgH beobachteten und den aus (4*a*) berechneten Termwerten für $G(u)$. Wie aus diesem Vergleich hervorgeht, treten bei den höheren Kernschwingungsniveaus Abweichungen ein, was darauf deutet, dass kleine Korrektionstermen höheren Grades in (4*a*) hier sich geltend machen.

Bei einer Berechnung von ρ aus den Kernschwingungsdaten gehen wir von der in implizieter Form gegebenen Gleichung aus:

$$G(u)_{AgD} = G(\rho u)_{AgH} \tag{5}$$

welche im Prinzip schon 1925 von Kemble[9]) angegeben wurde. Diese Methode erlaubt unter der Voraussetzung von gleichen Potentialkurven der beiden Isotopmoleküle eine genaue Berechnung des ρ-Wertes ohne Kenntnis der exakten Kernschwingungsformel, eine Berechnung die wir hier in folgender Weise ausgeführt haben. Wir gehen von den beobachteten $G(u)$-Werten für AgD (links in Tab. 2) aus und berechnen mit Hilfe von (4*a*) aus einer Interpolationsformel diejenige „Quantenzahl" ρu, die für AgH denselben Termwert gibt wie u für AgD. Mit grosser Genauigkeit erhalten wir in dieser Weise:

TABELLE 2

u	AgH		AgD	
	G(u) beob.	G(u) ber.	$G(u)_{AgD}$ beob.	$G(\rho u)_{AgH}$ ber.
0,5	871,32	871,32	621,07	621,08
1,5	2562,99	2562,99	1837,48	1837,48
2,5	4186,65	4186,64	3019,54	3019,53
3,5	5742,24	5742,22	4167,22	4167,22
4,5	7229,54	7229,60	5280,50	5289,52
5,5	8647,9	8648,8	6359,31	6359,37
6,5	9996,0	9999,7	7403,60	7403,67

$$\underline{\rho = 0,710796} \qquad (\rho^2 = 0.505230)$$

Die Genauigkeit der Kernschwingungsdaten in Tab. 2 geht aus einem Vergleich zwischen den beobachteten $G(u)$-Werten für AgD und den interpolierten $G(\rho u)$-Werten für AgH in dem rechten Teil der Tabelle hervor.

Was jetzt den $B(u)$-Werten betrifft *), die verhältnismässig nicht so genau sind wie die obigen $G(u)$, können diese in folgenden Ausdrucken zusammengefasst werden:

$$\text{AgH:} \quad B(u) = 6{,}4465 - 0{,}2002\, u - 0{,}00003\, u^2 \qquad (6a)$$

$$\text{AgD:} \quad B(u) = 3{,}2571 - 0{,}0720\, u - 0{,}000017\, u^2 \qquad (6b)$$

Wir erhalten so:

$$\rho^2 = \frac{3{,}2570}{6{,}4460} = 0{,}50525$$

welcher Wert ein wenig grösser als der aus den Kernschwingungsdaten berechnete ρ-Wert ist.

Bevor wir die Ergebnisse der Analyse des aktivierten Σ-^{1}Zustandes mitteilen, kann es hier von Interesse sein, mit Ausgangspunkt von den in der Einleitung genannten Betrachtungen die für den Normalzustand gültigen Ergebnisse zu erörtern.

Bei der Berechnung des Massenverhältnisses der beiden Isotopmoleküle aus den Atomgewichten Ag 107,880, H 1,00778 und D 2,01363, wollen wir drei Fälle unterscheiden. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung gemacht, erstens dass nur die Atomkerne in der Rotation und Kernschwingung teilnehmen, zweitens dass zum Wasserstoffkern ein Elektron gebunden ist, drittens dass das molekülare Elektronensystem in der Rotation vollständig teilnimmt. Wir erhalten so:

1) $\rho^2 = 0{,}504965$
2) $\rho^2 = 0{,}505102$
3) $\rho^2 = 0{,}505457$

Die aus dem Trägheitsmoment des Elektronensystemes herrührende Korrektion, die in dem letzten ρ^2-Wert hervortritt, ist mit

*) Die Konstanten der Rotationstermen (B^u, D^u u.s.w.) wurden aus den Termdifferenzen

$$\Delta_2 F(J)/J + {}^1/_2 = 4\,(B + {}^3/_2 D + \ldots) + 8\,(D - {}^{17}/_4 F)\,(J + {}^1/_2)^2 + \ldots$$

berechnet, wobei wir eine von Alsson (8) angegebene Methode benutzt haben, wo die obigen Differenzen nach $(J + {}^1/_2)^2$ grahhisch aufgeführt werden.

Hilfe des folgenden Ausdruckes für das Trägheitsmoment eines negativen Atomions (Ag^-) erhalten:

$$I = m_e a_H^2 \, 7{,}96 \, N^{\frac{1}{3}} \left(1 + \frac{3{,}84}{N} + \frac{9{,}4}{N^2}\right)$$

welcher Ausdruck freundlicherweise von L. Hulthén 10) aufgestellt ist, der es auch an den vorliegenden Fall erörtert hat. Die Korrektion des molekülaren Trägheitsmoments beträgt somit 0,183% bzw. 0,092% für AgH/AgD.

Beim Vergleich der in dieser Weise berechneten Werte mit den spektroskopisch erhaltenen finden wir, dass das Elektronensystem zwar nicht in seiner Gänze fest zur Molekülrotation gebunden ist, aber dass jedoch ein bedeutender Teil davon an der Bewegung teilnimmt. Etwa 60% vom Trägheitsmoment des Elektronensystemes kann jedenfalls der oben gefundenen Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten ρ-Werten zugeschrieben werden. In der der obigen Formel entsprechenden Elektronenverteilung würde dies, wenn wir jetzt eine rigoröse Anschaulichkeit verwenden, bedeuten, dass die Elektronenhülle bis in eine Tiefe von 0,85 Å vom Metallkern aus gerechnet — etwa den halben Kernabstand — an der Rotation teilnimmt.

Wenn also der Grundzustand durch seine regelmässige Struktur eine genaue Erörtung der Isotopieeffekte erlaubt, begegnen wir in dem aktivierten $^1\Sigma^*$-Zustand einem komplizierteren Falle, was auf der vorhandenen l-Entkopplung wie auch auf den stark gestörten Kernschwingungsverlauf beruht. Die Termwerte für die niedrigsten, mehr regelmässig verlaufenden Kernschwingungsniveaus $u = 0{,}5$—$3{,}5$ in AgH und $u = 0{,}5$—$4{,}5$ in AgD können in folgender Form ausgedrückt werden

$$\text{AgH:} \quad \nu_e + G(u) = 29969{,}64 + 1631{,}72\,u - 62{,}39\,u^2 - 5{,}445\,u^3 \quad (7a)$$

$$\text{AgD:} \quad \nu_e + G(u) = 29959{,}51 + 1161{,}99\,u - 32{,}55\,u^2 - 1{,}857\,u^3 \quad (7b)$$

Um eine Auffassung vom Vorhandensein eines eventuellen Elektronenisotopieeffektes — der grosse Unterschied in den Nulllagen der obigen Gleichungen gibt uns schon einen deutlichen Hinweis hierüber — zu erhalten, wählen wir folgende Verfahrungsweise. Das Niveauschema der beiden Isotopmoleküle ist mit einem gemeinsamen Ausgangspunkt für den kernschwingungslosen Zustand ($u = 0$) im Nor-

malzustand $^1\Sigma$ aufgestellt. Unter dieser Voraussetzung sind auch die Kernschwingungsniveaus der aktivierten Zustände der Isotopmoleküle gegenseitig festgestellt, da sie aus den Nulllagen der Banden berechnet sind. Wenn wir jetzt die wahrscheinliche Annahme machen, dass derselbe ρ-Wert für diese Kernschwingungsniveaus wie für die früher besprochenen Niveaus des Normalzustandes ($\rho = 0{,}710796$) gilt, kann Kembles Ansatz (5) in solcher Weise verwendet werden, dass wir mit Hilfe von (*a*) aus den in AgD beobachteten Kernschwingungsniveaus $u = 0{,}5,\ 1{,}5,\ \ldots.$ die entsprechenden ρu-Niveaus in AgH berechnen. Dieser Vergleich ist in Tab. 3 ausgeführt.

TABELLE III

u	AgD	AgH	
	$\nu_e + G(u)$ Beob.	$\nu_e + G(u)$	ν_e AgH—ν_e AgD
0,5	30532,18	30541,43	+9,25
1,5	31623,44	31631,85	+8,41
2,5	32633,29	32641,64	+8,35
3,5	33550,60	33559,06	+8,46
4,5	34363,52	34372,37	+8,85

Die ziemlich konstante Differenz, die bei diesem Vergleich zwischen den beobachteten AgD-Niveaus und den berechneten AgH-Niveaus (+ 8,46 cm^{-1}) hervortritt, muss hauptsächlich einem Elektronenisotopieeffekt ν_eAgH—ν_eAgD zugeschrieben werden. Der Effekt muss bis auf weiteres den beiden Elektronentermen in $^1\Sigma^* \to {}^1\Sigma$ zugeschrieben werden und so entsteht die Frage über den Ursprung dieses ungewöhnlich grossen Effektes. Bei NaH/NaD findet man in ähnlicher Weise einen Elektronenisotopieeffekt von der Grösse 1 cm^{-1}. Schon in der Arbeit über das Spektrum von AlH/AlD wurde auf den Einfluss, der von den verschiedenen Termwerten ($R_H = 109677{,}7$, $R_D = 109707{,}6$ cm^{-1}) der beiden dissoziierten Wasserstoffsisotopen des Normalzustandes ^2S verursacht ist, hingewiesen. Es scheint uns möglich zu sein, dass die dem Termunterschied entsprechende kleine Rotationsbewegung des Wasserstoffkernes im freien Atom auch beim Übergang zum Molekülarzustande beibehalten wird, obwohl die Bewegung von den molekülaren Bindungskräften unterdrückt wird. Der ausgeprägten Unterschied der Stabilität der beiden Elektronenterme macht es auch wahrscheinlich, dass diese Unterdrückung des Effektes am vollständigsten im Normalzustand ist, woraus folgen würde, dass ν_eAgH $>$ ν_eAgD ist, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Die hier gegebene Daten und Betrachtungen sind vorläufig unvollständig. Wir hoffen aber in kurzem unsere Analyse der höheren Kernschwingungsterme abzuschliessen und dadurch in der Form von Termtabellen ein vollständiges Beobachtungsmaterial über dies für unsere Anschauungen über die Struktur der zweiatomigen Moleküle so interessante Beispiel, hervorzulegen.

Zuletzt wollen wir hier Herrn Magister P. Hellström für seine wertvolle Hilfe bei der Ausmessung der Platten und Herrn Mag. L. Hulthén für seine Liebenswürdigkeit uns die Berechnung des Trägheitsmoment des Ag-Ions auszuführen, unseren herzlichsten Dank aussagen.

Eingegangen: 19 Feb. 1935

17.2.1935.

LITERATURVERZEICHNIS

1) W. Holst u. E. Hulthén, Nature 133, 496, 1934.
2) W. Holst u. E. Hulthén, Nature 133, 796, 1934.
3) W. Holst u. E. Hulthén, Zeitschr. f. Phys. 90, 712, 1934.
4) R. de L. Kronig, Physica I, 617, 1934.
5) W. W. Watson, Phys. Rev. 47, 27, 1935.
6) J. D. Hardy, E. F. Barker u. D. M. Dennison, Phys. Rev. 42, 279, 1932.
7) E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. 93, 206, 1935.
8) E. Bengtsson u. E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. 72, 163, 1931, vgl. auch E. Bengtsson-Knave, Diss. Stockholm 1932.
9) Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. 25, 126, 1925.
10) L. Hulthén, Nature 135, 543, 1935.

ÜBER DIE ELEKTROMAGNETISCHEN EINHEITEN

von A. SOMMERFELD

Zusammenfassung:

Es wird empfohlen, statt der drei orthodoxen Einheiten des *CGS*-Systems vier Einheiten zu benutzen, nämlich cm, gr, sec und „Ldg'' bez. cm, dyn, sec und „Ldg''. In diesen Einheiten werden die Dimensionsformeln sinnvoll und es lässt sich der Unterschied zwischen den beiden Grössen-Typen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$ (Intensitäts-Grössen) und $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$ (Quantitäts-Grössen) konsequent durchführen. Die Constanten ε und μ werden benannte Grössen und treten als Umrechnungsfaktoren beim Übergang zu den speciellen Maassystemen auf. Der Spannungs-Energie-Tensor wird auf eine für dieses allgemeine Maassystem geeignette Form gebracht.

1. *Historisches.* Als H. A. Lorentz um 1900 die Artikel Maxwell'sche und Elektronen-Theorie für die Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften übernahm, leistete er nicht nur der Encyklopädie-Unternehmung, sondern auch der gesamten Physik einen wesentlichen Dienst; seine Artikel sind als erste consistente Darstellung des Gesamt-Gebietes in aller Welt studirt worden und enthalten in den Schluss-Bemerkungen bereits die Ankündigung des deformierbaren (relativistischen) Elektrons. Als Redakteur des Physik-Bandes der Encyklopädie hatte ich um diese Zeit mancherlei Verabredungen mit Hn. Lorentz über die Bezeichnungen und Einheiten zu treffen. Es schien selbstverständlich, die von Hertz benutzten, durch die Autorität von Gauss und Helmholtz gestützten sog. gemischten Einheiten zu Grunde zu legen, d.h. die elektrischen Grössen elektrisch, die magnetischen magnetisch zu messen. Die 4π-freien, sog. rationellen Einheiten von Heaviside waren zunächst nicht in's Auge gefasst; sie drängten sich Lorentz erst bei der Niederschrift der Artikel als kaum vermeidbar auf, wenn anders der organische Zusammenhang der Formeln nicht zerstört werden sollte.

Im Folgenden soll nicht von den mehr äusserlichen 4π's die Rede sein, sondern von der *Zahl* der Grundeinheiten und der *Dimension*

der Feldvektoren. Das von Lorentz benutzte System bringt es mit sich, dass Feldstärke und Induktion *gleich dimensionirt* erscheinen, dass man also im Vakuum scheinbar nur je *eine* [1]) elektrische und magnetische Vektorgrösse braucht. Das ist aber nur scheinbar so: eine vertiefte Auffassung des elektromagnetischen Feldes, wie sie von Mie in allgemeinen Zügen entworfen und von Born in bestimmter Form durchgeführt ist, verlangt schon im Vakuum die Gegenüberstellung zweier kanonisch konjugierter Sechservektoren $(\mathfrak{D}, \mathfrak{H})$ und $(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$.

Das Lorentz'sche System ist ebenso wie die sonst üblichen Maasssysteme auf die *drei* Grundeinheiten cm, gr, sec aufgebaut. Es kann aber kein Zweifel darüber bestehen, dass die Zahl 3 der Grundeinheiten nur eine willkürliche Convention ist, trotzdem die orthodoxe Bezeichnung „absolutes" Maasssystem den gegenteiligen Anspruch zu erheben scheint. Man kann die Zahl der Grundeinheiten auf 2 oder 1 erniedrigen, wie es in der Astronomie geschieht, oder auf 4 heraufsetzen, wie wir es im Folgenden für die Elektrodynamik vorschlagen werden [2]). Die Willkür der 3 mechanischen Grundeinheiten cm, gr, sec tritt deutlich in Erscheinung bei den gebrochenen Exponenten in den Dimensionen der elektromagnetischen Grössen. Sicherlich hat die Dimensionsformel

$$e = \mathrm{gr}^{1/2}\,\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

nichts mit der Natur der elektrischen Ladung zu tun; sie ist nur eine unschöne Folgerung willkürlicher Festsetzungen.

2. *System von vier Einheiten.* Wir kommen zu einer tieferen Einsicht in die Natur der elektromagnetischen Grössen, wenn wir zu den mechanischen die elektrische Einheit der Ladung („Ldg") hinzunehmen, also unser System auf den vier Einheiten [3])

$$\text{cm, gr, sec, Ldg} \tag{1}$$

1) Lorentz wählte als solche in der Elektronentheorie charakterischer Weise die beiden „Quantitätsgrössen" $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$.

2) Natürlich könnte man statt 1 gr ebensogut 10^7 gr benutzen, wobei dann Arbeits- und Leistungsgrössen direkt durch Joule und Watt ausgedrückt würden ohne den Faktor 10^7. Ebenso wie wir den Zahlenwert unserer Einheit „*Ldg*" zunächst unbestimmt lassen, können wir im Text unter cm gr sec irgend welche Einheiten von der Dimension der Länge, Masse, Zeit verstehen, ohne uns auf die speziellen Grössen dieser Einheiten festzulegen.

3) Vgl. hierzu mehrere wohldurchdachte Arbeiten von I. Wallot, z.B. Electrotechn. Zschr.1922, Heft 44—46. Von früheren Autoren sei insbesondere hingewiesen auf G. Giorgi, z.B. Nuov. Cim. 4, 1902.

aufbauen. Die Dimension von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ wird dann

$$\mathfrak{E} = \frac{dyn}{Ldg}, \quad \mathfrak{D} = \frac{Ldg}{\text{cm}^2} \tag{2}$$

letzteres entsprechend der Definitionsgleichung von e

$$e = \int \mathfrak{D}_n \, d\sigma. \tag{3}$$

Man bemerke, dass dabei die Dimension des spezifischen Leitungs- und Verschiebungs-Stromes, $\mathfrak{J}$ und $\dot{\mathfrak{D}}$, dieselbe wird:

$$(\mathfrak{J}, \dot{\mathfrak{D}}) = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm}^2 \text{ sec}} \tag{4}$$

Um zu den Dimensionen der magnetischen Grössen zu gelangen benutzen wir die Maxwell' schen Gleichungen in der einfachsten und naturgemässesten Form

(I) $\dot{\mathfrak{B}} = -\text{rot}\, \mathfrak{E}$, (II) $\mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}} = \text{rot}\, \mathfrak{H}$.

Wegen (4) und (2) schliessen wir daraus

$$\mathfrak{H} = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{sec}}; \qquad \frac{dyn}{\text{Ldg}} \cdot \frac{\text{sec}}{\text{cm}} \tag{5}$$

Es ist also, wenn v irgend eine Geschwindigkeit bedeutet

$$\begin{aligned} &\mathfrak{H}/v \text{ gleich dimensioniert mit } \mathfrak{D}, \\ &\mathfrak{B}v \quad ,, \qquad ,, \qquad ,, \quad \mathfrak{E}. \end{aligned} \tag{6}$$

Da wir $\mathfrak{E}$ als *Intensitäts*grösse auffassen müssen (Feld*stärke*), müssen wir auch $\mathfrak{B}v$ so klassificieren; da wir $\mathfrak{D}$ als *Quantitäts*grösse deuten (verschobene Elektrizitäts*menge*), wird auch $\mathfrak{H}/v$ von diesem Charakter. (Die Mie'sche Bezeichnung [1]) „magnetische Erregung" für $\mathfrak{H}$ ist deshalb besser als die übliche Bezeichnung „magnetische Feldstärke"). Die Dimension von $\mathfrak{H}$ kann nach (5) auch geschrieben werden als

$$\frac{\text{Ldg}}{\text{sec}}/\text{cm} = \text{Strom/cm}$$

und entspricht der elektrotechnischen Benennung: Ampèrewindungen pro cm.

Unter der Annahme nicht zu starker Felder und isotroper Medien führen wir die Faktoren ε und μ, Dielektricitäts-Constante und Permeabilität in üblicher Weise ein:

$$\mathfrak{D} = \varepsilon\mathfrak{E}\ , \quad \mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H}. \tag{7}$$

1) Handbuch der Experimentalphysik Bd. XI, 1. Teil, pg. 20.

Diese Faktoren sind *keine reinen Zahlen*; vielmehr ergiebt sich aus (2) und (5)

$$\frac{\mathrm{Ldg}^2}{dyn\ \mathrm{cm}^2} \qquad \mu = \frac{dyn\ \mathrm{cm}^2}{\mathrm{Ldg}^2} \qquad \frac{\mathrm{sec}^2}{\mathrm{cm}^2}. \tag{8}$$

Im Produkt beider hebt sich die Einheit der Ladung heraus und man erhält

$$\varepsilon\mu = \frac{1}{\mathrm{Geschw.}^2} \tag{9}$$

Der Hauptinhalt der Maxwell'schen Gln. ist nun der, dass diese Geschwindigkeit die Fortpflanzung transversaler Wellen in dem betreffenden Medium charakterisiert und insbesondere im Vakuum gleich der Lichtgeschwindigkeit c ist. Man hat also, wenn ε_0 und μ_0 sich auf das Vacuum beziehen

$$\varepsilon_0\mu_0 = \frac{1}{c^2}\ ,\ \varepsilon\mu = \frac{1}{v^2} \text{ mit } v = c\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\frac{\mu_0}{\mu}} \tag{10}$$

Nicht nur im Produkt $\varepsilon\mu$ sondern auch in allen energetischen Grössen fällt die Ladungseinheit heraus. In der Tat hat man nach (2) und (5):

$$\text{Energiedichte: } (\mathfrak{E}\,\mathfrak{D}) \text{ bez. } (\mathfrak{H}\,\mathfrak{B}) = \frac{dyn}{\mathrm{cm}^2} = \frac{erg}{\mathrm{cm}^3},$$

$$\text{Energiefluss: } [\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] = \frac{dyn}{\mathrm{cm\ sec}} \qquad \mathrm{cm}^2\ \mathrm{sec} \tag{11}$$

$$\text{Joule'sche Wärme: } (\mathfrak{E}\,\mathfrak{J}) = \frac{dyn}{\mathrm{cm}^2\ \mathrm{sec}} = \frac{erg}{\mathrm{cm}^3\ \mathrm{sec}}.$$

Desgleichen natürlich in der dynamischen Grösse

$$e\,\mathfrak{E} = dyn. \tag{12}$$

Die entsprechende magnetische Beziehung wird man zu schreiben haben, unter m die magnetische Menge verstanden:

$$m\,\mathfrak{B} = dyn; \tag{13}$$

also *nicht* [1]) $m\,\mathfrak{H}$, nach dem was oben über den Intensitäts-Charakter

1) Maxwell selbst bespricht, worauf mich Herr Fr. Emde aufmerksam machte, in art. 620 des Treatise Systeme von 4 Einheiten. Er setzt aber $m\mathfrak{H}$ = dyn (statt $m\mathfrak{B}$ = dyn) und kommt daher zu einer nicht sinnvollen Dimension von m.

von $\mathfrak{B}$ und den Quantitäts-Charakter von $\mathfrak{H}$ gesagt wurde. Aus (13) und (5) folgt dann als naturgemässe Dimension von m:

$$m = \frac{\text{Ldg cm}}{\text{sec}} \tag{14}$$

die in Übereinstimmung ist mit der Gleichung:

Magnetisches Moment = Strom × Fläche.

Man benutzt die Dimensionen im *cgs*-System häufig zur Controlle für die Richtigkeit elektrodynamischer Beziehungen. Diese Controlle lässt sich in unseren vier Einheiten natürlich ebenso gut (eigentlich noch besser und vollständiger) durchführen, als in den üblichen drei Einheiten. Z.B. überzeugen wir uns von der dimensionellen Notwendigkeit, in das elektrische Coulomb gesetz die Dielektricitäts-Constante aufzunehmen:

$$\frac{\quad}{\varepsilon r^2} = dyn,$$

welche Formel, ohne den Faktor ε im Nenner geschrieben, dimensionell unsinnig sein würde. Ebenso sieht man, dass das magnetische Coulomb-Gesetz den Faktor μ im *Zähler* haben muss

$$\frac{\mu m^2}{r^2} = dyn,$$

vermöge unserer Definition (13), (14) von m und vermöge der Dimension von μ in (8).

Ein anderes Beispiel liefert die Dimension der specifischen Leitfähigkeit σ. Setzen wir nämlich $\mathfrak{J} = \sigma\mathfrak{E}$, so hat σ nach (2) und (4) die Dimension

$$\sigma = \frac{\text{Ldg}^2}{\text{cm}^2\, dyn \text{ sec}} = \frac{\text{Ldg}^2 \text{ cm} \,.\, \text{cm}^{-3}}{dyn \text{ sec}}$$

Der Nenner im letzten Gliede hat die Dimension einer Bewegungsgrösse. Unsere Dimensionsformel zeichnet also direkt die elekrtonentheoretische Erklärung von σ vor (l = freie Weglänge, n = Anzahl der freien Elektronen im cm^3)

$$\sigma = \frac{e^2 l n}{m v}.$$

Diese in vier Einheiten geschriebene Dimensionsformel sagt also viel mehr aus, als die in drei Einheiten geschriebene Formel des Lo-

r e n t z'schen Systems $\sigma = \sec^{-1}$, die durch zu specielle Wahl der Ladungseinheit entstellt ist.

Wenn man die vorangehenden Formeln überblickt, so sieht man, dass die Masseneinheit *gr* nirgends explicite vorkommt, sondern nur implicite in der Krafteinheit *dyn*. Wir haben also statt (1) im Grunde die folgenden Einheiten benutzt:

$$\text{cm}, \textit{dyn}, \text{sec}, \text{Ldg}, \tag{1a}$$

wobei wir statt *dyn* dimensionell ebenso gut „Gramm-Gewicht" schreiben könnten. Wir würden uns der elektrotechnischen Gepflogenheit noch mehr nähern, wenn wir statt dieser Krafteinheit die Spannungseinheit

$$„Spg" = \frac{dyn\ \text{cm}}{\text{Ldg}}$$

einführen, also (1*a*) ersetzen würden durch

$$\text{cm, Spg, sec, Ldg} \tag{1b}$$

Die oben genannten Beispiele, insbesondere das der Leitfähigkeit σ scheinen aber zu zeigen, dass die Wahl von (1*a*) oder (1) vor (1*b*) in theoretischer Hinsicht Vorteile hat.

Eine gewisse Schwierigkeit scheint die Classification von $\mathfrak{B}$ als Intensitätsgrösse, von $\mathfrak{H}$ als Quantitätsgrösse in energetischer Hinsicht zu haben. Der P o y n t i n g'sche Satz seigt nämlich eindeutig, dass der elektrischen Arbeit $\mathfrak{E}\, d\, \mathfrak{D}$ die magnetische Arbeit $\mathfrak{H}\, d\, \mathfrak{B}$ entspricht. Die elektrische Arbeit hat die gewohnte Form, Kraft $\times$ Weg, d.h. Intensitätsgrösse $\times$ Änderung einer Quantitätsgrösse; dagegen hat die magnetische Arbeit bei unserer Classification von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ die Form Quantitätsgrösse $\times$ Änderung einer Intensitätsgrösse. Ist dies eine ernstliche Schwierigkeit? Wir glauben nicht. Im P o y n t i n g-schen Satz tritt ja neben der elektrischen und magnetischen Arbeit auch eine Strahlungsarbeit

$$div\ \mathfrak{S}\ dt$$

auf, welche sich überhaupt nicht in ein skalares Produkt zweier Faktoren spalten lässt. Wir müssen uns also wohl bei den Arbeitsgrössen mit der Dimension des Produktes zufrieden geben und auf die Analogie mit der mechanischen Zerlegung Kraft $\times$ Weg verzichten.

3. *Umrechnung unseres allgemeineren Systems auf das Lorentz'sche*

System der gemischten rationellen Einheiten. Wir kennzeichnen die Grössen in diesem letzteren System durch Überstreichen ($\overline{\mathfrak{E}}$, $\overline{\mathfrak{D}}$, $\overline{\mathfrak{H}}$, ...) und definieren $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\mu}$, als reine Zahlen, indem wir setzen:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}, \quad \mu = \mu_0 \bar{\mu}. \tag{15}$$

Die Gln. (7) sollen auch in dem überstrichenen System gelten

$$\overline{\mathfrak{D}} = \bar{\varepsilon}\, \overline{\mathfrak{E}}, \; \overline{\mathfrak{B}} = \bar{\mu}\, \overline{\mathfrak{H}}. \tag{16}$$

Ferner soll gelten:

$$\mathfrak{E}\,\mathfrak{D} = \overline{\mathfrak{E}}\,\overline{\mathfrak{D}}, \; \mathfrak{H}\,\mathfrak{B} = \overline{\mathfrak{H}}\,\overline{\mathfrak{B}}, \; \mathfrak{E}\,\mathfrak{J} = \overline{\mathfrak{E}}\,\overline{\mathfrak{J}}, \tag{17}$$

da diese energetischen Grössen von der Ladungseinheit unabhängig sind. Wir setzen nun mit noch zu bestimmenden Proportionalitäts-Faktoren α und β:

$$\mathfrak{E} = \alpha\, \overline{\mathfrak{E}}, \; \mathfrak{H} = \beta\, \overline{\mathfrak{H}} \tag{18}$$

und schliessen aus (15) und (16) auf

$$\mathfrak{D} = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}\, \alpha\, \overline{\mathfrak{E}} = \varepsilon_0\, \alpha\, \overline{\mathfrak{D}}, \; \mathfrak{B} = \mu_0\, \bar{\mu}\, \beta\, \overline{\mathfrak{H}} = \mu_0 \beta\, \overline{\mathfrak{B}}. \tag{19}$$

Aus (18) und (19) folgt

$$\mathfrak{E}\,\mathfrak{D} = \varepsilon_0\, \alpha^2\, \overline{\mathfrak{E}}\,\overline{\mathfrak{D}}, \; \mathfrak{H}\,\mathfrak{B} = \mu_0\, \beta^2\, \overline{\mathfrak{H}}\,\overline{\mathfrak{B}}, \tag{20}$$

also wegen (17)

$$\varepsilon_0\, \alpha^2 = 1, \quad \mu_0\, \beta^2 = 1. \tag{21}$$

Aus (18) und (19) schliessen wir also

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\, \overline{\mathfrak{E}}, \; \mathfrak{H} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0}}\, \overline{\mathfrak{H}}, \; \mathfrak{D} = \sqrt{\varepsilon_0}\, \overline{\mathfrak{D}}, \; \mathfrak{B} = \sqrt{\mu_0}\, \overline{\mathfrak{B}}. \tag{22}$$

Ebenso wie $\mathfrak{D}$ verhält sich nach (17) $\mathfrak{J}$. Es gilt also auch

$$\mathfrak{J} = \sqrt{\varepsilon_0}\, \overline{\mathfrak{J}}. \tag{23}$$

Setzt man (22) und (23) in die Maxwell'schen Gln. (I) und (II) ein, so entsteht

$$\text{(III)} \quad \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}\, \dot{\overline{\mathfrak{B}}} = -\operatorname{rot} \overline{\mathfrak{E}}, \quad \text{(IV)} \quad \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}\, (\dot{\overline{\mathfrak{D}}} + \overline{\mathfrak{J}}) = \operatorname{rot} \overline{\mathfrak{H}}$$

und dies ist wegen (10) identisch mit der von Lorentz bez. Hertz gewählten Schreibweise der Maxwell'schen Gln.

In ähnlicher Weise kann man natürlich von unseren Ausgangsgleichungen (I) (II) auch zu der Schreibweise der Maxwell'schen Gln. in gewöhnlichen elektromagnetischen Einheiten gelangen.

4. *Der Spannungs-Energie-Tensor.* Alles Vorhergehende hat gewiss nur didaktisches Interesse. Man möge es dem Verf. zu gute halten, der seit 30 Jahren immer von Neuem die Grundlegung der Elektrodynamik in seinen Vorlesungen zu behandeln hatte, wenn er diese grossenteils nicht neuen Erwägungen hier zusammengestellt hat.

Um nicht ganz im Elementaren stecken zu bleiben, soll zum Schluss am Beispiel des Spannungs-Energie-Tensors gezeigt werden, dass sich unsere Einheiten auch für allgemeine Fragen empfehlen.

Wir gehen aus von den beiden Sechservektoren f, F, die wir im Anschluss an (6) durch ihre räumlichen und raum-zeitlichen Componenten für das Vacuum ($v = c$) folgendermassen definieren:

$$f = \left(\frac{\mathfrak{H}}{c}, -i\mathfrak{D}\right), \quad F = (c\,\mathfrak{B}, -i\,\mathfrak{E}) \tag{24}$$

Dimension: Ldg/cm² bez. *dyn*/Ldg. Ausserdem führen wir die „dualen" Sechservektoren ein

$$f^* = \left(-i\mathfrak{D}, \frac{\mathfrak{H}}{c}\right), \quad F^* = (-i\,\mathfrak{E},\; c\,\mathfrak{B}). \tag{24}$$

Ebenso wie der Coordinaten-Vektor

$$x_1\, x_2\, x_3\, x_4 = x, y, z, ict$$

verhält sich der Viererstrom:

$$P = \rho i \frac{d}{dx_4}(x_1, x_2, x_3, x_4) = \rho\left(\frac{v_x}{c}, \frac{v_y}{c}, \frac{v_z}{c}, i\right) \tag{25}$$

Die ersten drei Componenten desselben (Convektions-Strom) treten in der Maxwell'schen Gl. (II) an die Stelle des Leitungs-Stromes; (I) und (II) nehmen dabei die Minkowski'sche Form an:

$$\text{(I')} \qquad Div\, F^* = 0, \quad \text{(II')}\ Div\, f = P.$$

Aus P und F (nicht f!) bildet man die Lorentz'sche Kraft (eigentlich Kraftdichte):

$$\mathfrak{K} = (P\,F), \text{ d.h. } \mathfrak{K}_k = \sum_i P_i F_{ki}$$

z.B.

$$\mathfrak{K}_1 = \mathfrak{K}_x = \rho\,(\mathfrak{E}_x + [\mathfrak{v}\,\mathfrak{B}]_x)$$

$$\mathfrak{K}_4 = i\frac{\rho}{c}(\mathfrak{v}\,\mathfrak{E})$$

und beweist folgenden Zusammenhang von F mit einem „Spannungs-Energie-Tensor" T:

$$\mathfrak{K}_i = \sum_k \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \tag{26}$$

$$T_{ik} = \tfrac{1}{2}(\Sigma F_{ir} f_{kr} - \Sigma F^*_{ir} f^*_{kr}). \tag{27}$$

Diese Definition von T scheint naturgemässer als die damit identische Definition

$$T_{ik} = \Sigma F_{ir} f_{kr} - \tfrac{1}{4} \delta_{ik} \Sigma F_{rs} f_{rs} \tag{27a}$$

welche in die z.B. von Laue[1]) benutzte übergeht, wenn man $f = F$ setzt.

Beim Beweis der Gl. (26), der hier unterdrückt werden kann, hat man davon Gebrauch zu machen, dass bei beliebigen Indices gilt

$$F_{ir} f_{kr} = F_{kr} f_{ir},$$

z.B.

$$F_{13} f_{43} = F_{43} f_{13}$$

d.i. nach (24)

$$-ic\, \mathfrak{B}_y \mathfrak{D}_z = -\frac{i}{c} \mathfrak{H}_y \mathfrak{E}_z \text{ etc.}, \tag{28}$$

was wegen $c^2 = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1}$, Gl. (10), in der Tat eine Identität ist.

Auf Grund derselben Beziehungen führt man auch die in (27) definierten Tensorcomponenten in ihre sonst übliche Form über. Z.B. hat man für die Componente des Energieflusses $T_{14} = T_{41}$, vgl. (24) und (28)

$$\sum_r F_{1r} f_{4r} = c\, \mathfrak{B}_z \,.\, i \mathfrak{D}_y - c\, \mathfrak{B}_y \,.\, i \mathfrak{D}_z = \left(\frac{i}{c} \mathfrak{H}_z \mathfrak{E}_y - \mathfrak{H}_y \mathfrak{E}_z\right) = \frac{i}{c} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_x,$$

$$\sum_r F^*_{1r} f^*_{4r} = i\, \mathfrak{E}_z \,.\, \frac{\mathfrak{H}_y}{c} - i\, \mathfrak{E}_y \,.\, \frac{\mathfrak{H}_z}{c} = -\frac{i}{c} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_x,$$

und als halbe Differentz beider

$$T_{14} = T_{41} = \frac{i}{c} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_x.$$

Eingegangen: 20 Feb. 1935

1) Relativitätstheorie Bd. I, Gl. (132), Vierte Aufl.

INTENSITÄTSVERTEILUNG IN DEN ZEEMANKOMPONENTEN VON $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ BANDEN

von A. BUDÓ, in Budapest

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften

Zusammenfassung

Eine, auf Grund der Hill und van Vleck-schen und Hill-schen Arbeiten — mehr näherungsweise — durchgeführte Berechnung der Intensitätsverteilung als Funktion der magnetischen Quantenzahl M ergibt, dass 1. die Intensitätsschwerpunkte der einzelnen Multiplettblöcke im allgemeinen nicht mit der Multiplettschwerpunkt derselben zusammenfallen; 2. die Intensitätsverteilungen in den zwei Blöcken, die $M_s = \pm {}^1/_2$ des $^2\Sigma$ Zustandes entsprechen, verhalten sich als Spiegelbilder zueinander; 3. Die Lage des Intensitätsschwerpunktes innerhalb der Multiplettblöcke verschiebt sich mit der Änderung der Rotationsquantenzahl J gegen die Ränder der Blöcke und 4. bei gleichen J-s hängt noch die Lage des Intensitätsschwerpunktes von ΔK ab.

Die Berechnung der Intensitätsverteilung in den Zeeman aufspaltungsbildern von Dublettbanden baut sich teils auf einer Arbeit von Hill und van Vleck (E. L. Hill and J. H. van Vleck, Phys. Rev. *32*, 250, 1928), wo das Problem ohne Magnetfeld und auf einer von Hill (E. L. Hill, Phys. Rev. *34*, 1507, 1929), in welcher die Zeeman aufspaltungen selbst, aber ohne Intensitätsberechnung behandelt sind. Vorliegende Arbeit bestrebt sich die Ausführungen der letzteren Arbeit mit einigen Betrachtungen über die Intensitätsverteilung in $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ Banden zu ergänzen, da es von der experimentellen Seite her sich herausgestellt hatte, dass ohne Intensitätsbetrachtungen die Übereinstimmung der betrachteten Effekte mit der theoretischen Vorhersage noch ungenügend bleibt [1].

Hill berechnete die Energie eines Molekültermes zwischen Grenzfälle *a*) und *b*) im Magnetfelde durch zweimalige Anwendung

[1] R. Schmid u. L. Gerö, Zs. f. Phys. **86**, 314, 1933.

der Störungsrechnung: im ersten Schritt wurden die in J, in zweitem die in K diagonale Elemente der Störungsfunktionen in Betracht gezogen. Die Berechnung der Intensität bei einer Übergang lässt sich auf Grund von $q = Sq_1 S^{-1}$, $q_1 = Tq_b T^{-1}$ durch die Formel

$$q = Cq_b D \tag{1}$$

durchführen, wo

$$C = ST, \; D = T^{-1} S^{-1} \tag{2}$$

und für q_b die Koordinatematrix der Hill und van Vleck (Formel (9) daselbst) einzusetzen ist.

Im Falle der von Hill angewendeten Reihenfolge dei Störungsrechnung ist die Matrix T in allen Quantenzahlen diagonal mit der Ausnahme von K, die Matrix S dagegen mit der Ausnahme von J. Die Elemente von S und T lassen sich mit Hilfe der Elemente der Energiefunktion H bestimmen, da $SHS^{-1} = W$, $SS^{-1} = 1$, bzw. $THT^{-1} = W$, $TT^{-1} = 1$ sei. Man erhält so (die Elemente von S und T sind durchgehends reell gewählt):

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{H_{11} - H_{22}}{2\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}}} \\ S_{12} = -S_{21} &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{H_{11} - H_{22}}{2\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}}} \end{aligned} \tag{3}$$

und ähnliche Ausdrücke für die Elemente von T, wenn noch hinzugefügt wird, dass der Index 1 für S auf den Zustand mit $J = K + \frac{1}{2}$, für T auf den mit $K = J + \frac{1}{2}$ sich bezieht. In unserem Falle bedeuten H_{11}, H_{22}, H_{12} der Reihe nach die von Hill in (19), (20) gegebene Grössen $B\varepsilon_1$, $B\varepsilon_2$, $\frac{1}{2}B\delta$.

Für manche $^2\Pi$ Zustände ist δ^2 klein gegen $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2$. In solchen Fällen kann man — wegen (3) — S als Einheitsmatrix betrachten. In den folgenden Ausführungen beschränken wir uns ferner auf $^2\Pi$ Zustände ohne Λ-typ. Dubletts and $^2\Sigma$ Zustände ohne Spindubletts. Für solche $^2\Sigma$ Zustände ergibt sich nach Hill (15), (16) $T = 1$. Folglich ist für $^2\Pi$ die Matrix T, füı $^2\Sigma$ die Matrix S als keine Einheitsmatrizen zu betrachten.

Wegen der Nichtdiagonalität in zwei Quantenzahlen fasst man die Matıizen in (1) als Übermatrizen auf:

$$\begin{Vmatrix} \begin{Vmatrix} (K, K+\frac{1}{2}; K, K+\frac{1}{2}) & (K, K+\frac{1}{2}; K, K-\frac{1}{2}) \\ (K, K-\frac{1}{2}; K, K+\frac{1}{2}) & (K, K-\frac{1}{2}; K, K-\frac{1}{2}) \end{Vmatrix} \\ \begin{matrix} (K, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) & (K, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) \\ (K, K-\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) & (K, K-\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) \end{matrix} \\ \begin{matrix} (K+1, K+\frac{3}{2}; K, K+\frac{1}{2}) & (K+1, K+\frac{3}{2}; K, K-\frac{1}{2}) \\ (K+1, K+\frac{1}{2}; K, K+\frac{1}{2}) & (K+1, K+\frac{1}{2}; K, K-\frac{1}{2}) \end{matrix} \\ \begin{matrix} (K+1, K+\frac{3}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) & (K+1, K+\frac{3}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) \\ (K+1, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) & (K+1, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) \end{matrix} \end{Vmatrix} \quad (4)$$

Die Elemente sind mit vier Indizes versehen, z.B. $q_{b\,22}^{\,12}$ bezieht sich auf $K \rightarrow K+1$, $J = K - \frac{1}{2} \rightarrow K + \frac{1}{2}$. Die Elemente von C lassen sich schreiben:

$$C_{\rho\sigma}^{rs} = \sum_{t,\,\tau} S_{\rho\tau}^{rt}\, T_{\tau\sigma}^{ts} \tag{5}$$

wo jetzt S und T als Übermatrizen aufzufassen sind. Abgesehen von den Werten bei den niedrigsten K -s und J -s die entsprechende Elemente von S^{11}, S^{22} bzw. T^{11}, T^{22} weichen nur wenig voneinander ab. Man begeht nur einen verhältnismässig kleinen Fehler, dagegen erreicht eine Vereinfachung durch die Annahme von z.B. $S_{11}^{11} = S_{11}^{22} = S_{11}$. In dieser Weise für einen $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang unter Verwendung von (5) ergeben sich: [2])

$$C_{11}^{11} = T_{22},\ C_{22}^{11} = T_{11};\ C_{12}^{12} = T_{21};\ C_{21}^{21} = T_{12};\ C_{11}^{22} = T_{22},\ C_{22}^{22} = T_{11}, \tag{6}$$

die übrigen Elemente verschwinden. Auch die Elemente von D lassen sich aufschreiben (berücksichtigt, dass $S^{-1} = \tilde{S}$ ist):

$$\begin{aligned} D_{11}^{11} &= S_{11},\ D_{12}^{11} = S_{21},\ D_{21}^{11} = S_{12},\ D_{22}^{11} = S_{22} \\ D_{11}^{22} &= S_{11},\ D_{12}^{22} = S_{21},\ D_{21}^{22} = S_{12},\ D_{22}^{22} = S_{22} \end{aligned} \tag{7}$$

die übrigen verschwinden.

Nun lassen sich die Elemente der gesuchten Matrix q aus (1) wiedergeben:

$$q_{\rho\sigma}^{rs} = \sum C_{\rho\tau}^{rt}\, q_{b\,\tau\zeta}^{\,tz}\, D_{\zeta\sigma}^{zs} \tag{8}$$

Bei $^2\Sigma$ Zuständen, wie es angenommen wurde, ist die Koppelung zwischen K und Spin vernachlässigbar. Im Magnetfelde quantisiert sich der Spin allein als $M_s = \pm \frac{1}{2}$, J verliert seine physikalische Be-

1) Die Matrix (4) konnte wegen Raummangel nicht in der gewöhnlichen quadratischen Form geschrieben werden, daher sind die 2-te bzw. 4-te Zeile *neben* die 1-te bzw. 3-te zu denken.

2) In C bzw. D wirken die Grössen, wie die Koppelungskonstante λ, $\beta\varepsilon_1$ usw., die sich auf den Anfangszustand, bzw. Endzustand beziehen, mit.

deutung. Doch lässt sich eine Zuordnung zwischen M_s und J getroffen werden: wir ordnen zu $M_s = +\frac{1}{2}$ $J = K + \frac{1}{2}$, wenn $M > 0$, bzw. $J = K - \frac{1}{2}$, wenn $M < 0$. Entsprechenderweise zu $M_s = -\frac{1}{2}$ lässt sich $J = K - \frac{1}{2}$, wenn $M > 0$, bzw. $J = K + \frac{1}{2}$, wenn $M < 0$ zuordnen. Diese Zuordnung ist in Einklang mit der Hillschen Formel (23) — durch Einbeziehung die für (22) gegebene Bedingungen betreffend das Vorzeichen und berücksichtigt, dass für $^2\Sigma$ Zustände immer $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ für $M > 0$ und $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ für $M < 0$ ist.

Auf Grund dieser Zuordnung erhalten wir für verschiedene Übergänge die Elemente der Koordinatematrix:

$$^2\Pi,\ J = K + \tfrac{1}{2}$$

$$\begin{array}{lll}
\Delta K = 1 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) = q^{12}_{11} = S_{11}T_{22}q^{12}_{b11} + \\ \qquad + S_{11}T_{21}q^{22}_{b21} + S_{12}T_{22}q^{12}_{b12} + S_{12}T_{12}q^{22}_{b22} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) = q^{12}_{12} = S_{21}T_{22}q^{12}_{b11} + \\ \qquad + S_{21}T_{21}q^{22}_{b21} + S_{22}T_{22}q^{12}_{b12} + S_{22}T_{21}q^{22}_{b22} \end{array} \\
\Delta K = 0 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K+\frac{1}{2}; K, K+\frac{1}{2}) = q^{11}_{11} = S_{11}T_{22}q^{11}_{b11} + \\ \qquad + S_{11}T_{21}q^{21}_{b21} + S_{12}T_{22}q^{11}_{b12} + S_{12}T_{21}q^{21}_{b22} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K+\frac{1}{2}; K, K-\frac{1}{2}) = q^{11}_{12} = S_{21}T_{22}q^{11}_{b11} + \\ \qquad + S_{21}T_{21}q^{21}_{b21} + S_{22}T_{22}q^{11}_{b12} + S_{22}T_{21}q^{21}_{b22} \end{array} \\
\Delta K = -1 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{3}{2}; K, K+\frac{1}{2}) = q^{21}_{11} = S_{11}T_{22}q^{21}_{b11} + \\ \qquad + S_{12}T_{22}q^{21}_{b12} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{3}{2}; K, K-\frac{1}{2}) = q^{21}_{12} = S_{21}T_{22}q^{21}_{b11} + \\ \qquad + S_{22}T_{22}q^{21}_{b12} \end{array}
\end{array} \tag{9}$$

$$^2\Pi,\ J = K - \tfrac{1}{2}$$

$$\begin{array}{lll}
\Delta K = 1 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K-\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) = q^{12}_{22} = S_{22}T_{11}q^{12}_{b22} + \\ \qquad + S_{21}T_{11}q^{12}_{b21} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K, K-\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) = q^{12}_{21} = S_{12}T_{11}q^{12}_{b22} + \\ \qquad + S_{11}T_{11}q^{12}_{b21} \end{array} \\
\Delta K = 0 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{1}{2}) = q^{22}_{22} = S_{22}T_{11}q^{22}_{b22} + \\ \qquad + S_{22}T_{12}q^{12}_{b12} + S_{21}T_{12}q^{12}_{b11} + S_{21}T_{11}q^{22}_{b21} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{1}{2}; K+1, K+\frac{3}{2}) = q^{22}_{21} = S_{12}T_{11}q^{22}_{b22} + \\ \qquad + S_{12}T_{12}q^{12}_{b12} + S_{11}T_{12}q^{12}_{b11} + S_{11}T_{11}q^{22}_{b21} \end{array} \\
\Delta K = -1 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M > 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M < 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{1}{2}; K, K-\frac{1}{2}) = q^{21}_{22} = S_{22}T_{11}q^{21}_{b22} + \\ \qquad + S_{22}T_{12}q^{11}_{b12} + S_{21}T_{12}q^{11}_{b11} + S_{21}T_{11}q^{21}_{b21} \end{array} \\
 & \left.\begin{array}{l} M_s = -\frac{1}{2}, M < 0 \\ M_s = +\frac{1}{2}, M > 0 \end{array}\right\} & \begin{array}{l} q(K+1, K+\frac{1}{2}; K, K+\frac{1}{2}) = q^{21}_{21} = S_{12}T_{11}q^{21}_{b22} + \\ \qquad + S_{12}T_{12}q^{11}_{b12} + S_{11}T_{12}q^{11}_{b11} + S_{11}T_{11}q^{21}_{b21} \end{array}
\end{array} \tag{10}$$

$$\Delta K = -1 \quad M_s = \pm \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,|q_b^{2} \quad \pm M\,|q_b^{21}|^2$$

$$^2\Pi,\ J = K - \tfrac{1}{2}$$

$$\Delta K = +1 \quad M_s = \mp \tfrac{1}{2});$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,|q_b^{12}|^2 \pm M\,|q_b^{12}|^2$$

$$\Delta K = 0 \qquad M_s = \mp \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,[|q_b^{22}|^2 + c^2\,|q_b^{12}|^2] \mp$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\,q_b^{22}\,q_b^{12} \pm M\,[|q_b^{22}|^2 - c^2\,|q_b^{12}|^2] \tag{18}$$

$$\Delta K = -1 \quad M_s = \mp \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})[\,|q_b^{21}|^2 + c^2\,|q_b^{11}|^2] \mp$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\,q_b^{21}\,q_b^{11} \pm M\,[|q_b^{21}|^2 \quad {}^2\,|q_b^{11}|^2]$$

Im Falle des entgegengesetzten Überganges $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ bezieht sich C in der Formel (1) auf den Zustand $^2\Sigma$, D auf $^2\Pi$. Folglich wird für $C: T = 1$, für $D: S^{-1} = 1$. Um auch hier x_{b+}, x_{b-}, z zusammenfassen zu können, wurden in den Elementen von S anstatt $M' = M'' - 1$, $M'' + 1$, M'' überall nur M angegeben. Die entsprechende Formeln für den Fall $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ lauten:

$$^2\Pi,\ J = K + \tfrac{1}{2}$$

$$\Delta K = +1 \quad M_s = \pm \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,|q_b^{12}|^2 \pm M\,|q_b^{12}|^2$$

$$\Delta K = 0 \qquad M_s = \pm \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,[|q_b^{11}|^2 \qquad q_b^{12}|^2] \mp$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\,q_b^{11}\,q_b^{12} \pm M\,[|q_b^{11}|^2 - c^2\,|q^{12}|^2] \tag{19}$$

$$\Delta K = -1 \quad M_s = \pm \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \quad (K + \tfrac{1}{2})\,[|q_b^{21}|^2 + c^2\,|q_b^{22}|^2] \mp$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\,q_b^{21}\,q_b^{22} \pm M \quad |q_b^{21} \quad - c^2\,|q_b^{22}|^2]$$

$$^2\Pi,\ J = K - \tfrac{1}{2}$$

$$\Delta K = +1 \quad M_s = \mp \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2})\,[|q_b^{12}|^2 + c^2\,|q_b^{11}|^2] \mp$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\,q_b^{12}\,q_b^{11} \pm M\,[|q_b^{12}|^2 - \quad |q_b^{11}|^2]$$

$$\Delta K = 0 \qquad M_s = \mp \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2}) [|q_b^{22}|^2 + c^2 |q_b^{21}|^2] \tag{20}$$

$$\mp 2c\sqrt{(K + \tfrac{1}{2})^2 - M^2}\, q_b^{22} q_b^{21} \pm M [|q_b^{22}|^2 - c^2 |q_b^{21}|^2]$$

$$\Delta K = -1 \quad M_s = \mp \tfrac{1}{2};$$

$$|q|^2 \sim (K + \tfrac{1}{2}) |q_b^{21}|^2 \pm M |q_b^{21}|^2$$

Die Elemente q_b^{rs} können auch in diesem Falle aus (13) — (15) entnommen werden, nur der Faktor des Wurzelausdruckes bzw. M in (14) lautet statt $\pm$ 1 bzw. $+ 2i$ hier $\mp$ 1 bzw. $- 2i$.

Die Betrachtung der obigen Formeln (17)—(20) lässt einige Folgerungen zu: 1) Die drei Glieder der $|q|^2$ -s beeinflussen die Intensitätsverteilung um den Multiplettschwerpunkt $M = 0$ in verschiedener Weise. Da die $|q_b|^2$ -s sich aus $|x_{b+}|^2 + |x_{b-}|^2 + |z_b|^2$ berechnen, sind sie gerade Funktionen von M, daher ist das erste Glied in M gerade, das zweite und das dritte dagegen in M ungerade Funktion, wie aus (13), (14), (15) ersichtlich ist (c ist unabhängig von M). Der qualitative Verlauf der Intensitätsverteilung innerhalb eines Multiplettblockes (von $M = + J$ bis $M = - J$) mag durch die untenstehende Figur schematisch dargestellt sein.

Man sieht, dass die Superposition der drei Kurven im allgemeinen eine unsymmetrische Intensitätsverteilung in bezug auf M liefert und dass der Intensitätsschwerpunkt nicht mit dem Multiplettschwerpunkt $M = 0$ zusammenfällt.

2) Ein Vergleich der Intensitätsverteilungen der zwei Komponenten $M_s = \pm \frac{1}{2}$ lehrt, dass der Verlauf der resultierenden Intensität von $M = + J$ bis $M = - J$ für $M_s = + \frac{1}{2}$ identisch mit dem für $M_s = - \frac{1}{2}$ von $M = - J$ bis $M = + J$ ist. Die zwei Komponenten $M_s = \pm \frac{1}{2}$ verhalten sich also wie Spiegelbilder zueinander.

3) Bei höheren Rotationsquantenzahlen nähert sich $\varkappa$ in (16) gegen 1 (s. (12)), c daher gegen Null. Die Intensitätsverteilungen in allen ΔK Übergängen näheren sich gegen $[(K + \frac{1}{2}) \pm M] |q_b^{rs}|^2$. Die Intensität häuft sich also wechselnd bei den äussersten M-Werten an, d.h. der Intensitätsschwerpunkt wandert mit wachsenden J -s gegen die Ränder der Blöcke.

4) Bei konstantem J bleibt die Intensitätsverteilung verschieden für die verschiedene Übergänge ΔK. Z.B. betreffs der vorhergesagten Anhäufung gegen die Ränder, eilen die Bandenzweige entspre-

chend der verschiedenen ΔK -s einander voraus, je nach dem in den c enthaltenden Gliedern neben c^2 die kleineren $|q_q^{12}|^2$ bzw.

Verlauf des Betrages der Intensitätsverteilung als Funktion von M, von $(K+\frac{1}{2})\,[|q_b^{rs}|^2+c^2\,|q_b^{r's'}|^2]$, $2c\sqrt{(K+\frac{1}{2})^2-M^2}\,q_b^{rs}\,q_b^{r's'}$

und $M\,[|q_b^{rs}|^2-c^2\,|q_b^{r's'}|^2]$ herrührend.

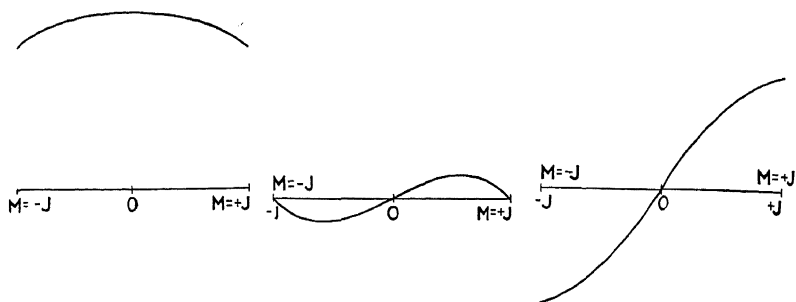



Fig. 1.

q_b^{21} oder die grösseren Faktoren $|q_b^{11}|^2$ bzw. q_b^{22} oder schliesslich Null stehen.

Vorliegende Untersuchung ist im *Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften* — das einen Teil seiner Ausrüstung der *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Professor B. Pogány steht — auf Anregung des Herrn Privatdocenten R. Schmid ausgeführt worden. Es ist für den Verfasser eine angenehme Pflicht wegen Rat und Unterstützung seinen wärmsten Dank auch an dieser Stelle einen Ausdruck zu geben.

Eingegangen: 21 Feb. 1935

ZUR DEUTUNG DER BEOBACHTETEN ZEEMANEFFEKTE DER $NO\gamma$- UND CO^+-KOMETENSCHWEIF-BANDEN

von R. SCHMID, in Budapest

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften

Zusammenfassung

Während die Beobachtungen ein Zusammenrücken der Zeeman-Dublette der Linien dieser Banden- in verschiedenen Zweigen und Teilbanden in verschiedenem Maße von der Rotationsquantenzahl abhängig aufweisen, lässt sich auf Grund des theoretischen Verhalten der entsprechenden Bandenterme in Magnetfeld ein konstanter Abstand ($2\Delta\nu_{norm.}$) der Multiplettschwerpunkte voraussagen. Es wird gezeigt, dass durch Einbeziehung von Intensitätsbetrachtungen einige Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment aufgehoben werden können.

Wie in den zwei Arbeiten über den Einfluss des magnetischen Feldes auf die Linien der $NO\gamma : {}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{reg.}$ und $CO^+ : {}^2\Pi_{inv.} \rightarrow {}^2\Sigma$ (Kometenschweif) Banden [B. Pogany u. R. Schmid, Zs. f. Phys. *49*, 162, 1928. ($NO\gamma$), bzw. R. Schmid u. L. Gerö, Zs. f. Phys. *86*, 314, 1933. (CO^+)] mitgeteilt wurde, ist die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der theoretischen Voraussage dürftig. Die ${}^2\Sigma$-Terme dieser Banden weisen ohne Feld kein Spindublett auf. Dieser Befund ist sichergestellt dadurch, dass von den theoretisch möglichen zwölf zweigen eines ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ Überganges in diesen Banden viermal zwei paarweise — wenigstens experimentell unauflösbar — bis auf sehr hohen Werten der Rotationsquantenzahl J bzw. K zusammenfallen. Dadurch werden die Kombinationsdifferenzenserien, die voneinander eben im Spindublett (ρ-Typ. Dublett) differieren sollten, identisch. Für solche ${}^2\Sigma$-Zustände gibt die Hill-sche Theorie (E. L. Hill, Phys. Rev. *34*, 1507, 1929] zwei scharfe Komponente im Magnetfelde an, die symmetrisch um den feldlosen Term, in einer Abstand von $\pm\, \Delta\nu_{norm.} = 4.7 \,.\, 10^{-5}.\ H$ (Gauss),

gestellt sein sollten. Für $^2\Pi$-Terme im Magnetfelde ergibt sich die Formel:

$$W(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{B}{2}\{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \pm [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \delta^2]^{1/2}\}$$

wo ε_1, ε_2, δ Funktionen von J, K, $\Delta\nu_{norm.}$ und der Koppelungsfaktor λ (in der neueren Literatur Y) = Spinaufspaltung $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ per B (Rotationskonstante) sind. Von verschiedener Seite [G. M. Almy, Dissertation und private Mitteilung, F. H. Crawford, Zusammenfassender Bericht über den Zeemaneffekt in Bandenspektren, Rev. Mod. Phys. *6*, 90, 1934, S. 107, Fig. 6 bezüglich NO; Almy's und hiesige Kalkulationen bezüglich CO^+] durchgeführte Berechnungen zeigten, dass für die $^2\Pi$-Terme dieser Banden der Wert von δ^2 neben $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2$ durchaus vernachlässigbar bleibt. Dadurch werden die einzelne — den verschiedenen Werten (zwischen $\pm J$) der magnistischen Quantenzahl M entsprechende — magnetische Subniveaus der $^2\Pi$-Terme symmetrisch um die Stelle des feldlosen Termes — die mit dem Subniveau $M = 0$ zusammenfällt — verteilt. Der Abstand der zwei äussersten Subniveaus mit $M = \pm J$ definiert die Breite des magnetischen Termblockes von einem $^2\Pi$-Term und weist den Grössenordnung von $\Delta\nu_{norm.}$ selbst auf.

Fig. 1 stellt den Verlauf der Breiten der $^2\Pi$-Terme (für CO^+ mit $B = 1.60$ cm^{-1}, $\lambda = -80$, für NO mit $B = 1.70$, $\lambda = +73$ berechnet) bzw. die Aufspaltung des $^2\Pi$-Termes in Einheiten von $\Delta\nu_{norm.}$ (in cm^{-1}-Einheiten würde die Zeichnung etwa 21100 Gauss Feldstärke entsprechen) als Funktion der Rotationsquantenzahl dar. Unten sind auch die Zeeman-Blöcke — $K = 20$ entsprechend — bezüglich der Position und Breite, in demselben Maßstabe für die, aus dem Termfiguren ablesbaren und beobachteten Übergänge, aufgezeichnet. Man sieht, dass die Multiplettschwerpunkte der Blöcke in dem konstanten Abstande von $\pm \Delta\nu_{norm.}$ bleiben, nur die Breite variiert sich mit K.

Der epxerimentelle Befund ist dagegen, dass der gegenseitige Abstand der Komponenten mit $M_s = \pm \frac{1}{2}$ von Zweig zu Zweig sich ändert, nicht gleich für $^2\Pi_{1/2}$ bzw. $^2\Pi_{3/2}$ Teilbanden sei und sich allmählich mit wachsenden Rotationsquantenzahlen verringert. In der Absicht, diese Diskrepanzen zu beseitigen, tauchte die Gedanke auf, ob nicht etwa durch Einbeziehung von Intensitätsbetrachtungen eine bessere Übereinstimmung sich erzielen lässt. Die entsprechende

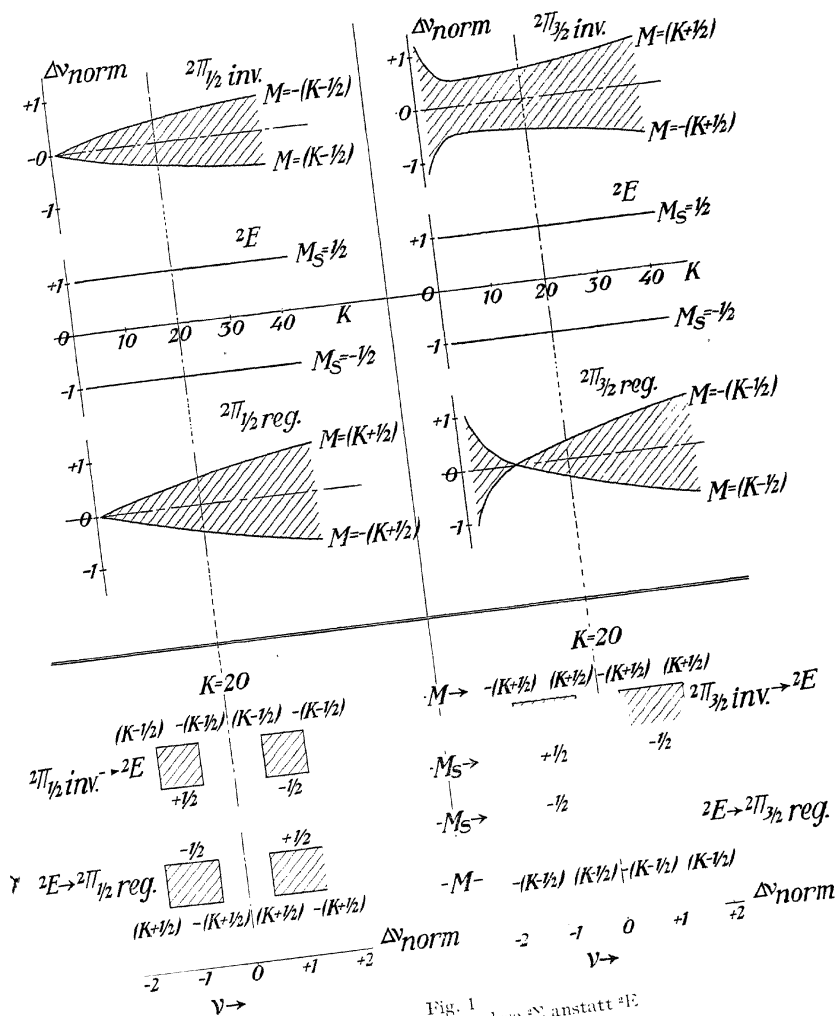



Fig. 1

Anmerkung: In der Figur lese $^2\Sigma$ anstatt ^2E

Berechnungen führte Herr Budó in diesem Institut aus (s. die nebenanstehende Abhandlung von A. Budó).

Die Schlussfolgerungen der Budó'schen Arbeit sagen aus, dass der Intensitätsschwerpunkt in den Zeeman-Blöcken nicht mit dem Multiplettschwerpunkt derselben zusammenfällt, sondern mit wachsenden Rotationsquantenzahlen — in den verschiedenen Zweigen in verschiedenem Maße — gegen die Ränder der Blöcke sich verschiebt; dabei verhalten sich die zwei Blöcke — die $M_s = \pm \frac{1}{2}$ entsprechen und aus derselben Bandenlinie, (infolge des Magnetfeldes) entspringen — als Spiegelbilde um die Stelle der feldlosen Linie.

Wenn man bedenkt, dass die am Komparator abgelesen Positionen der Linien eher durch die Intensitätsschwerpunkte, als durch die Multiplettschwerpunkte definiert sind — die Zeeman Blöcke dieser Bandenlinien erscheinen bei der angewendeten Dispersion als mehr oder minder breite, sonst einfache Linien — so wird es leicht verständlich, dass eine Verschiebung des Intensitätsschwerpunktes innerhalb der Blöcke eine scheinbare Verrückung der beobachteten Zeeman Komponenten selbst hervorrufen mag. Auf Grund der Budó schen Formel (17) lässt sich erwarten, dass in der Teilbande $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ des Überganges $^2\Pi_{inv.} \rightarrow {}^2\Sigma$ der Intensitätsschwerpunkt der Komponenten mit $M_s = \pm \frac{1}{2}$ gegen $M = \pm (K + \frac{1}{2})$ wandern wird; in der Teilbande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ — Formel (18) — für $M_s = \pm \frac{1}{2}$ gegen $M = \mp (K - \frac{1}{2})$. Ferner, bezüglich des Überganges $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{reg.}$ in der Teilbande $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ — Formel (19) für $M_s = \pm \frac{1}{2}$ gegen $M = \pm (K + \frac{1}{2})$ und endlich in der Teilbande $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ — (Formel 20) — für $M_s = \pm \frac{1}{2}$ gegen $M = \mp (K - \frac{1}{2})$, wo also eine Anhäufung der Intensität zu erwarten ist.

Betrachtet man nun Fig. 1, so stellt sich heraus, dass diese Anhäufungsstellen durchwegs mit den *inneren* Ränder der Blöcke zusammenfallen. Da die Breiten der Blöcke gegen höhere Rotationsquantenzahlen anwachsen, nähern sich diese inneren Ränder mehr und mehr zueinander, was gleichwertig mit der experimentell festgestellten Tatsache der Verringerung der Dublettabstände ist. Es ist ferner zu erwarten, dass in den Teilbanden, wo die Blöcke auch sonst schon breiter sind, diese scheinbare Zusammenschrumpfung der Komponente stärker hervortreten wird. In den Kometenschweifbanden sind diese die $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$, in den NOγ-Banden die $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ Teilbanden, in guter Übereinstimmung der Theorie und Experiment. [Während für CO^+ diese Beobachtung expressis verbis in der entsprechenden Ab-

handlung festgestellt werden konnte, müsse bezüglich der Arbeit über NOγ hinzugefügt werden, dass die älteren Zweigbezeichnungen — Tab. 1 daselbst — Q_1, R_1 und R'_1 dem längerwelligen System $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$, Q_2, R_2 und R'_2 dem nach Violett gelegenen System $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ (die die engeren Zeeman Dublette aufweisen) zukommen.]

Vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung der *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Professor B. Pogany steht, ausgeführt worden.

Eingegangen: 21 Feb. 1935

INTENSITIES OF THE ZEEMANEFFECT IN THE QUINTET ^5D—^5F IN THE SPECTRUM OF CHROMIUM

by L. S. ORNSTEIN and W. A. M. DEKKERS

(Communication of the Physical Laboratory of the University Utrecht)

Summary

The intensities of the components of the Multiplet ^5D—^5F are determined as well as the intensities in the Zeeman effect. It is shown that they follow the theoretical formula.

1. In the more complicated spectra deviations of the sumrule occur and the question is highly interesting whether in such cases the intensities in the Zeeman effect are also disturbed. Preliminary results for the Ni Spectrum show that such deviations occur, it was therefore also interesting to measure some Zeeman intensities in more complicated spectra where no deviations of the sumrule occur in order to control if in such cases the Zeeman effect intensities are normal. As an example the ^5D — ^5F Multiplet of chromium was investigated. This Multiplet has been classified by Gieseler [1]); the multiplet intensities have been determined by Frerichs [2]), who found that within his experimental error the sumrule was fairly good fulfilled.

2. *Experimental procedure.* The experiments were performed with the help of the large grating spectrograph of the Utrecht Institute. The grating manufactured by R. W. Wood has a ruled surface of 3 × 5 inches and 14436 lines pro inch; the radius of Curvature of the grating amounts to 5.65 m. It is mounted in an astigmatic Rowland mounting such that slit, grating and camera are on a circle.

The magnet used was drawn by Mr. G. J. D. J. Willemse and constructed in the workshop of the Physical laboratory, it is

1) H. Gieseler, Ann. d. Phys. Bd. **69**, 147, 1922.
2) R. Frerichs, Ann. d. Phys. Bd. **81**, 807, 1926.

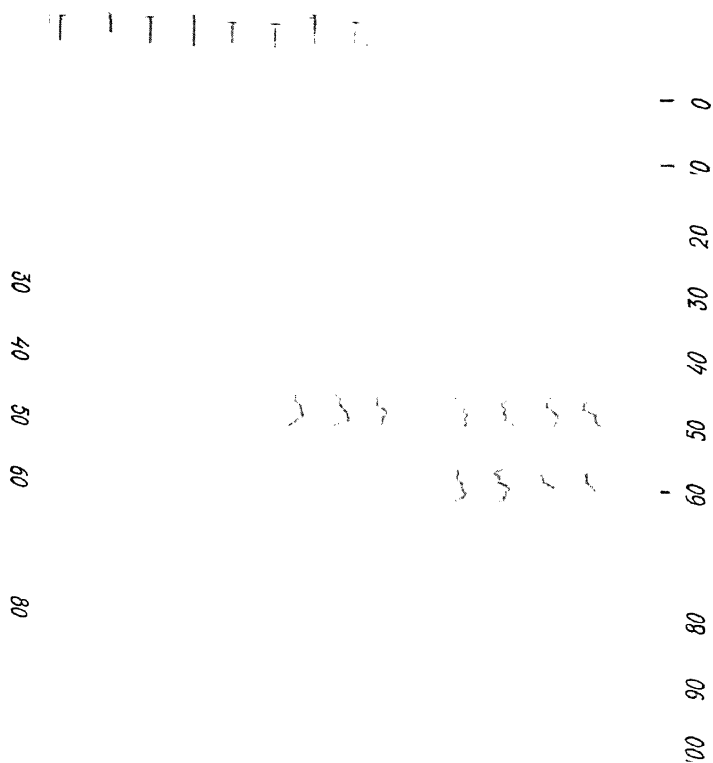



Fig. 1a

aircooled by a strong high pressure ventilator, so that at a current of 12 Ampère the fieldstrength amounts to 30000 Gauss for continuous work with an interferricum of 4 mm.

As lightsource an intermittent „B a c k" [1]) vacuum arc was used. The movable tungsten electrode was were moved by an excentric with crank on the axis of a small 10 Volt sixtriple T anchor motor. The fixed electrode consists of a strip of „Stay bright chromiumsteel contending 10% chromium. This material is non magnetic. The tension on the arc amounts to 75 Volt, the current 3 Amp.

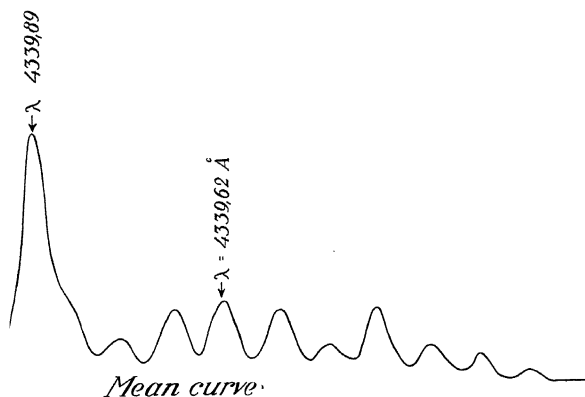



Fig. 1*b*

The time of exposition was three hours for plates taken in the third order of the grating.

The density marks have been taken with a step slit, mounted in such manner that the vertical adjustment of the slit coincides with the horizontal adjustment of the spectrograph [2]). In this way the spectral line is divided in a number of parts of known intensity.

Many of the lines are very weak and disturbed by the graininess of the plate. In order to attain results which are as accurate as possible under these circumstances the density of each line is determined as a mean value. This is possible by the astigmatism of the grating, each

1) E. B a c k und A. L a n d é, Zeemaneffekt und Miltiplettstruktur. Verl. J. Springer, Berlin 1925.

2) R. F r e r i c h s, Zs. f. Phys. 35, 524, 1926.

TABLE I

Wave-length in Å	No-tation	Splitting up	Type	Intensities	Tot Int.
4337.72	$^5D_1-{}^5F_2$	$\frac{(0)\ (1)\ 1\ 2\ 3}{2}$	$\frac{0\ 1\ 2\ 3}{2}$	theor. 8 : 12 : 3 : 1 exp. {6.7 10.0 2.6 8 : 12 : 3.1	32
4339.87	$^5D_0-{}^5F_1$	unsplitted			14
4339.62	$^5D_2-{}^5F_3$	$\frac{(0)\ (1)\ (2)\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7}{4}$ [1]		theor. 18 : 16 : 10 : 15 : 10 : 6 : 3 : 1 exp. {7.36 6.90 4.54 6.80 4.12 3.15 1.45 16.2 : 15.2 : 10 : 15 : 9.1 : 6.9 : 3.2	61
4351.22	$^5D_1-{}^5F_1$	$\frac{(0)\ (3)\ 0\ 3}{2}$	$\frac{0\ 3}{2}$	theor. 2 : 3 exp. {3.05 4.85 1.87 : 3	13
4359.80	$^5D_2-{}^5F_2$	$\frac{(0)\ (1)\ (2)\ 1\ 2\ 3\ 4}{2}$	$\frac{0\ 1\ 2\ 3\ 4}{2}$	theor. 0 : 4 : 11 : 3 : 2 exp. {1.3 4.15 3.5 : 11	15 [2]
4371.45	$^5D_3-{}^5F_3$	$\frac{(0)\ (1)\ (2)\ (3)\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ 8}{4}$	$\frac{012345678}{4}$	theor. 0 : 2 : 8 : 21 : 5 : 6 : 6 : 5 : 3 exp. 3.05	16 [3]

1) The exercise of G i e s e l e r (l. c.) gives $\frac{(0)\ (1)\ 3\ 4\ 5}{4}$ which is inexact. comp. fig. 1.
2) The i n t e n s i t y of t h e f a i l i n g components is estimated 3.
3) From the strongest component the total intensity has been estimated.

TABLE II

Wave-length in Å	No-tation	Splitting	Theor. Int.	Tot. Int.
4351.95	$^5D_4-{}^5F_5$	$\frac{(0)\ (1)\ (2)\ (3)\ (4)\ 10\ 11\ 12\ 13\ 14\ 15\ 16\ 17\ 18}{10}$	50 : 48 : 42 : 32 : 18 : 45 : 36 : 28 : 21 : 15 : 10 : 6 : 3 : 1	132
4344.67	$^5D_3-{}^5F_4$	$\frac{(0)\ (3)\ (6)\ (9)\ 18\ 21\ 24\ 27\ 30\ 33\ 36}{20}$	32 : 30 : 24 : 14 : 28 : 21 : 15 : 10 : 6 : 3 : 1	93

line showing a length of 3 cm on the plate. The line is photometred on different height of the plate; adjusting the photograms in such a way that corresponding points in the direction of the dispersion coincide, fig. 1*a* we can get a mean photometric curve as is shown in fig. 1*b*. From this curve the intensities can be calculated in the ordinary way [1]).

3. *Results.* The multiplet shows resolved and unresolved Z e e m a n effects. For the lines having a resolved Z e e m a n effect the components have been measured, the results are given in Table I where in the columns the wavelength, the classification, the Z e e m a n splitting, the type if π and σ components coincide, the theoretical intensities, the measured intensities and the total intensities have been indicated.

As the intensities for the resolved types are in agreement with the theory it is possible to test the theory for the non-resolved types assuming that also for them the theory is fulfilled. Knowing the line form of the components and their theoretical intensities we can draw on this base the intensity curves which ought to be found in the photographs. The agreement between theory and experiment is again very good (comp. fig. 2).

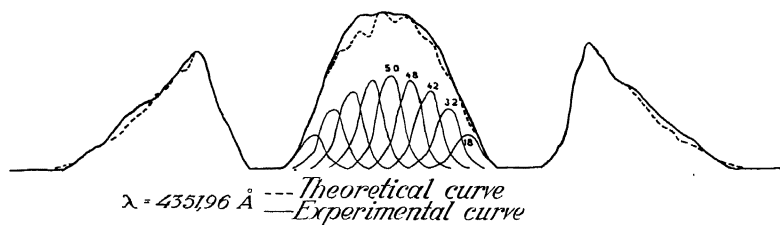



Fig. 2

For the lines under consideration the total intensity has been tabulated (table II).

1) L. S. O r n s t e i n, W. J. H. M o l l und H. C. B u r g e r, Objective Spectralphotometrie. Vieweg, Braunschweig 1932.

TABLE III

		Fr.	O en D	maen value
4351.95	${}^5D_4$—${}^5F_5$	220	220	220
4344.67	${}^5D_3$—${}^5F_4$	156	155	155
4339.62	${}^5D_2$—${}^5F_3$	110	102	106
4337.72	${}^5D_1$—${}^5F_2$	61	53	57
4339.87	${}^5D_0$—${}^5F_1$	38	23	30
4385.45	${}^5D_4$—${}^5F_4$	30	—	30
4371.45	${}^5D_3$—${}^5F_3$	44	27	35
4359.80	${}^5D_2$—${}^5F_2$	51	25	38
4351.22	${}^5D_1$—${}^5F_2$	27	21	24
4412.42	${}^5D_4$—${}^5F_3$	—		
4391.92	${}^5D_3$—${}^5F_2$	—		
4373.42	${}^5D_2$—${}^5F_1$	—		

Scheme 1.

		${}^5D$						
	j	4	3	2	1	0	Σ	$\frac{\Sigma}{2j+1}$
${}^5F$	5	220					220	20
	4	30	156				186	20.7
	3	—	44	110			154	22
	2		—	51	61		112	22.4
	1			—	27	38	65	21.7
	Σ	250	200	161	88	38		
	$\frac{\Sigma}{2j+1}$	27.7	28.6	32.2	29.3	38		

Scheme 2.

		${}^5D$						
j	j	4	3	2	1	0	Σ	$\frac{\Sigma}{2j+1}$
${}^5F$	5	132					132	12.0
	4	—	93				93	10.3
	3	—	16	61			77	11.0
	2		—	15	32		47	9.4
	1			—	13	14	27	9.0
	Σ	132	109	76	45	14		
	$\frac{\Sigma}{2j+1}$	14.9	15.6	15.4	15.0	14		

Scheme 3.

		^5D						
j \ j		4	3	2	1	0	Σ	$\frac{\Sigma}{2j+1}$
^5F	5	220					220	20.0
	4	30	155				185	20.6
	3	—	35	106			141	20.1
	2		—	38	57		95	19.0
	1			—	24	30	54	18.0
	Σ	250	190	144	81	30		
	$\frac{\Sigma}{2j+1}$	27.7	27.1	28.8	27.0	30.0		

The intensities attained for the multiplet components can be compared with those of Frerichs. Scheme 1 gives his data with the sums in the rows and the columns and the quotients of these sums by $2_j + 1$, scheme 2 gives the same data for our measurements. The correspondence for both with the multiplet sumrule is rather good. In table III and scheme 3 the mean values for Frerichs and our measurements have been given. The correspondence between the results and the theory is then very satisfactory.

Received: 21 Feb. 1935

Utrecht, February 1935.

ON THE APPLICATION OF THE ZEEMAN EFFECT TO THE SEPARATION OF OVERLAPPING ORDERS OF GRATING SPECTRA

by Professor A. D. ROSS, M.A., D.Sc., F.R.S.E., F. Inst. P.,
Perth, Australia

Department of Physics, University of Western Australia, Perth, Western Australia

In the case of the standard Zeeman triplet, observed at right angles to the resolving magnetic field, all three components are plane-polarised. The two outer displaced components are polarised perpendicularly to the lines of magnetic force and the central undisplaced component is polarised parallel to the field. According to ordinary theory one expects the intensity of each outer component to be half the intensity of the central component. When observations are made with a diffraction grating spectroscope, there is commonly found a greater or less departure from this relationship. Zeeman was the first to show that this apparent anomaly was due to selective action of the grating [1]). The highest percentage of light is reflected from the grating when the plane of polarisation of the incident light is parallel to the grating rulings, and the percentage falls off with increase in the angle between the rulings and the plane of polarisation. Thus it is only when the planes of polarisation of all three components of the standard Zeeman triplet are inclined at 45° to the grating rulings that the selective action of the grating is compensated and the true relative intensities of the components are rendered apparent.

In an investigation of the ordinary and the magnetically resolved spectra of the elements dysprosium, ytterbium and lutecium, the author found this action of the ruled grating useful in separating the overlapping orders [2]). Urbain's table of the chief lines of the

1) P. Zeeman, Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Oct. 1907.
2) A. D. Ross, Proc. Roy. Soc. Edinb., XXX, p. 448 (1910).

dysprosium spark spectrum [1]) was the only list then available, and was limited to less than a hundred lines in the ultra-violet. Using a 21-foot Rowland concave grating with 20,000 lines to the inch, it was found possible to photograph some 3,000 measurable lines between the positions 2100 A and 13000 A in the first order. It thus became necessary to map the ordinary spectrum before proceeding with the investigation of the Zeeman effect. The outstanding difficulty was the differentiation of the second and third order spectra — in which most of the work was carried out — from overlapping orders. Scarcity of available material prevented the taking of many photographs with different absorbing agents, such as aesculin, cobalt chloride, chrome alum, nitrosodimethylaniline, etc. Moreover it is particularly difficult to clear the second order between 2300 A and 3300 A, and the third order is liable to serious contamination from the highly actinic lines of the second order and particularly from the intense and wide-extending cyanogen bands arising from the carbon electrodes employed.

As is customary, a sphero-cylindrical quartz lens was used to focus the light of the spark on the slit of the spectroscope. Such a lens has in general a dextro or laevogyric action. Suppose the lens to have a rotary action equivalent to a millimetre quartz plate (cut with faces perpendicular to the crystalline axis) and that it brings the polarisation planes of all components of a standard triplet of a line wave-length 3450 A to angles of 45° with the grating rulings. The relative intensities of the components will be unaffected by the action of the grating, the central component showing an intensity twice that of either outer component. Standard triplet resolutions of lines at 2800 A and 5500 A will now exhibit marked abnormalities of intensity distribution. In one triplet all three components will be of approximately equal brightness, while in the other case the central component may have a brightness of about four times that of either outer component.

It is evident that this decided difference in intensity distribution in the Zeeman Effect components will at once differentiate between a second order spectrum line of wave-length about 2800 A and a neighbouring first order line of wave-length about 5600.

When the Zeeman Effect resolution is not into the standard triplet but into anomalous types evident modification is introduced

1) G. Urbain, Comptes Rendus, CXLVI, p. 922 (1908).

and the requisite allowance has to be made. In general the author has found the method to give satisfactory results. Where the spectra of rare substances are under investigation, a reduction to two in the total number of photographs required to differentiate overlapping orders is an enormous advantage and here it is that the method is likely to find its chief application.

The effective thickness of quartz suggested above (about 1 mm. of optically active quartz) is probably the most serviceable as it gives maximum dissimilarity between first and second order lines falling near the same position and also gives good differentiation between second and third orders.

Received: 23 Feb. 1935

INFRARED SPECTRA OF NOBLE GASES (10,500 A TO 13,000 A)

by WILLIAM F. MEGGERS, Washington

Summary

The first spectra of helium, neon, argon, krypton, and xenon, excited by uncondensed discharges in Geissler tubes, have been explored in the infrared (10,500 to 13,000 A) with Eastman *I—Z* photographic plates. In each spectrum new lines have been recorded, most of which are accounted for as combinations of established terms, thus confirming the structural analyses of the spectra. Two missing 2*s* terms are revealed for xenon and possibly one new *f*-type term each for neon and for argon. Among the stronger lines those which involve accurately determined relative terms may serve as preliminary standards of wave length in the infrared.

Contents

I. *Introduction.* On account of the „closed shell'' electron configurations in atoms of the noble gases, these elements are chemically inert, the atoms have exceptional stability and their characteristic spectra extend over a very large range of wave lengths. For example, lines associated with neutral atoms of helium have been recorded photographically in the extreme ultraviolet down to 515 A and radiometrically in the infrared to 20,582 A. Neutral neon gives lines in the extreme ultraviolet (587 to 744 A) but the majority of its lines are distributed throughout the near ultraviolet, visible, and infrared.

The first spectra of the noble gases have been investigated intensively both for theoretical reasons connected with spectral and atomic structure, and for practical purposes such as the use of monochromatic radiations as wave length standards in spectroscopy and as standards of length in metrology. Most of this work has been done photographically since this is the best method for studying the details of a spectrum, but it was greatly handicapped by the limited range of infrared sensitiveness of photographic materials. A great advance was made several years ago when the discovery of new photosensitizing dyes [1]) displaced this practical limit from about 9000 A to approximately 11,000 A. Now the recent success of the Research Laboratory of the Eastman Kodak Company in the preparation of still better infrared sensitizers [2]) makes it practicable to photograph the spectra of ordinary laboratory sources to 13,000 A.

The results obtained by employing Eastman I-Z plates for the photography of the first spectra of the noble gases are presented in this paper. Most of the new data represent combinations of spectral terms already established. They thus confirm the structural analysis, and lines involving accurately known relative terms may serve as temporary standards in the infrared.

II. *Wave length measurements.* Geissler tubes of the type supplied by Robert Goetze in Leipzig were used as light sources. They have been described in other publications [3]) and it is hardly necessary to repeat that by using them end- on an enormous intensity increase is obtained. The tubes were operated in the 40,000 volt secondary circuit of a transformer, the primary of which was connected to 110 V and supplied with 4 to 5 amp. a.c. Light from the end-on capillary was projected on the slit of a stigmatically mounted concave grating [4]) having a radius of curvature of 21—½ feet, 7,500 lines per inch, and a scale of 10.2 A per mm in the first order infrared spectrum.

The infrared radiation was filtered into the spectrograph with a sheet of Jena RG 5 glass, 2 mm thick, after the first exposure showed that the selenium red glass used heretofore was not safe beyond

1) C. E. K. Mees, J. Opt. Soc. Am. 22, 204 (1932); 23, 229 (1933).
2) C. E. K. Mees, J. Opt. Soc. Am. 25, 80 (1935).
3) W. F. Meggers and C. J. Humphreys, BS Jour. Research 10, 428 (1933).
4) W. F. Meggers and Keivin Burns, B.S. Sci. Papers 18, 191 (1922).

12,200 A. No second order spectra or Lyman ghosts were found on any of the following spectrograms, but Rowland ghosts accompanied some of the strongest infrared lines. An indication of the infrared sensitivity of I-Z plates is given by the fact that the helium line at 10,830 A was flanked by Rowland ghosts to the 12th order, although the grating employed shows no trace of such ghosts with moderately overexposed lines.

Exposures to the Geissler tubes ranged from 20 to 24 hours. Wave lengths of lines thus recorded in the first order spectrum were derived from measurements relative to iron arc standards photographed in the third order spectrum. An exposure of one second sufficed to impress the iron spectrum. The first order spectrum lines were measured and calculated as if they belonged to the third order, and then these values were multiplied by 3 to convert them to their true values. The corrections for standard density of air were neglected since they were always less than 0.01 A while the average probable error of the infrared wave length measurement is several times larger.

III. *Results.* Preliminary exposures of Eastman I-Z plates to metallic arc spectra in which a continuous background from white hot electrodes and oxides was visible immediately gave the impression that the sensitizing resembled that of I-Q (Xenocyanine) plates except that the maximum was displaced toward longer waves. In either case, the sensitizing band is very broad, in *Q* the maximum action is at 9,700 A, while in *Z* it is near 10,900 A. The *Z* plates were found inferior to *Q* for wave lengths below 10,300 A, but they run well ahead at 10,500 A and appear to be more sensitive at 13,000 A than the latter are at 12,000 A. Since no new lines short of 10,500 A were detected with I-Z plates, the results are given only for lines of greater wave length. The data are presented in the following tables in which successive columns contain estimates of relative intensity, measured wave lengths, wave numbers in vacuum, term combination and numerical differences of the terms. The intensity estimates are not corrected for variations in the photographic spectral sensitivity and as usual are only comparable over more or less limited regions.

In each table, the vacuum wave number (column 3) is derived from the observed wave length (column 2) by converting the wave ength in air to vacuum value by means of the atmospheric dispersion

formula of Meggers and Peters [1]), and then calculating its reciprocal.

The modern quantum notation for spectral terms is used for helium, while for the remaining noble gases the notation is that first employed by Paschen [2]) for the representation of neon terms.

1. Helium. Previous knowledge of the first spectrum of helium has been summarized in treatises on spectral series [3]), and in

TABLE 1

Infrared spectra of helium

Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
1 ?	12790.9	7815.9	$3^1D—5^1F^\circ$	7815.1
2	12784.65	7819.74	$3^3D—5^3F^\circ$	7819.89
3	12527.40	7980.32	$3^3S—4^3P^\circ$	7980.28
20	11969.07	8352.59	$3^3P^\circ—5^3D$	8352.59
6	11225.83	8905.59	$3^1P—6^1S$	8905.39
2	11065.69	9034.47		
40	11044.95	9051.44	$3^1P^\circ—6^1D$	9051.23
2	11017.14	9074.29		
30	11012.97	9077.72	$3^1S—5^1P^\circ$	9077.78
5	10996.55	9091.27	$3^3D—6^3P^\circ$	9091.44
50	10916.98	9157.53	$3^1D—6^1F^\circ$	9157.53
100	10912.92	9160.94	$3^3D—6^3F^\circ$	9160.94
1	10902.1	9170.04	$3^1D—6^1P^\circ$	9170.04
2500	10830.341	9230.793	$2^3S_1—2^3P^\circ_2$	9230.79
1500	10830.250	9230.871	$2^3S_1—2^3P^\circ_1$	9230.87
500	10829.081	9231.867	$2^3S_1—2^3P^\circ_0$	9231.86
2	10753.36	9296.88		
3	10675.68	9364.52		
30	10667.60	9371.61	$3^3P^\circ—6^3S$	9371.66
1—	10653.7	9383.8		
1	10651.48	9385.79		
2	10644.62	9391.85		
3	10633.50	9401.67		
3	10618.24	9415.18		
3	10599.17	9432.12		
3	10576.38	9452.45		
2	10550.06	9476.02		
1	10504.48	9517.14		
2	10470.28	9548.22		
2	10433.19	9582.17		
2	10393.30	9618.95		
2	10350.90	9658.35		

1) W. F. Meggers and C. G. Peters, B. S. Sci. Papers 14, 722 (1918).
2) F. Paschen, Ann. der Physik, 60, 405 (1919).
3) A. Fowler, Series in Line Spectra, p. 91, Fleetway Press, London, 1922. F. Paschen and R. Goetze, Seriengesetze der Linienspektren, p. 26, Julius Springer, Berlin, 1922. W. Grotrian, Handbuch der Astrophysik, 3, p. 555, Julius Springer, Berlin, 1930. R. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States, p. 220, McGraw-Hill, New York, 1932.

a paper on the infrared spectra photographed with xenocyanine [1]). Observations for the longer waves are displayed in Table 1. For the sake of completeness, some lines probably due to He_2 molecules are included, but no attempt has been made to classify them. Values for the 2^3S — 2^3P group at 10830 A are quoted from another paper [2]); they represent interferometer compaiisons with neon standards.

2. Neon. To Paschen's [3]) description and analysis of the neon spectrum a considerable extension was made when mesocyanine and xenocyanine plates were employed [4]) in 1932. Additional lines have been found with I-Z plates (Table 2), but these represent for the most part combinations of established terms. Possibly one new term (3068.9) of $6f$ type is revealed, but a few lines of very low intensity remain unclassified in this and in the preceeding lists of neon lines.

TABLE 2

Infrared spectrum of neon

Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
1	12689.2	7878.56	$2p_3—2s_4$	7878.54
2	12459.49	8023.81	$2p_5 — 2s_4$	8023.87
15	12066.38	8285.22	$2p_6—2s_5$	8285.28
10	11984.99	8341.49	$2p_2—2s_3$	8341.53
10	11789.93	8479.50	$2p_2—2s_5$	8479.54
50	11789.11	8480.09	$2p_6—2s_4$	8480.12
60	11766.87	8496.12	$2p_2—2s_2$	8496.13
10	11688.08	8553.39	$2p_1—3d_5$	8553.485
80	11614.18	8607.82	$2p_5—2s_3$	8607.87
25	11601.62	8617.13	$2p_3—2s_2$	8617.14
50	11536.41	8665.84	$2p_1—3d_2$	8665.865
90	11525.11	8674.34	$2p_7—2s_4$	8674.38
150	11522.82	8676.06	$2p_4—2s_2$	8676.07
1	11477.33	8710.44		
100	11409.24	8762.43	$2p_5—2s_2$	8762.47
110	11390.53	8776.83	$2p_8—2s_5$	8776.92
3	11366.80	7895.14	$2s_4—4p_8$	8795.32
3	11333.60	8820.91	$2s_2—4p_5$	8820.97
1	11329.56	8824.05	$2s_2—4p_2$	8824.12
2	11304.47	8843.64	$2s_4—4p_7$	8843.66
5	11303.96	8844.04	$2s_2—4p_4$	8844.22
1	11298.45	8848.35	$2s_5—4p_{10}$	8848.38
2	11293.00	8852.62	$2s_4—4p_9$	8852.76
1	11261.60	8877.31		

1) W. F. Meggers and G. H. Dieke, B. S. Jour. Research 9, 121 (1932).
2) W. F. Meggers and C. J. Humphreys, B. S. Jour. Research 13, 293 (1934).
3) F. Paschen, Ann. der Physik, 60, 405 (1919).
4) W. F. Meggers and C. J. Humphreys, B. S. Jour. Research 10, 430 (1933).

TABLE 2 (Continued)

Infrared spectrum of neon				
Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
300	11177.59	8944.02	$2p_9-2s_5$	8944.10
10	11160.29	8957.89	$2s_5-4p_9$	8958.02
300	11143.09	8971.72	$2p_8-2s_4$	8971.76
4	11138.55	8975.37	$2s_3-4p_5$	8975.57
4	11134.62	8978.55	$2s_3-4p_2$	8978.72
5	11120.37	8990.05	$2s_2-4p_8$	8990.16
2	11060.88	9038.40	$2s_5-4p_7$	9038.50
20	11049.80	9047.46	$2s_5-4p_6$	9047.60
15	11044.06	9052.17	$2s_2-4p_1$	9052.43
10	11020.93	9071.17	$2s_4-4p_3$	9071.32
1	10959.6	9211.9		
1	10937.7	9140.2		
1	10921.16	9154.03		
2	10891.23	9179.19		
8	10888.53	9181.46	$3d'_1-6Z$	9181.6
5	10886.35	9183.30	$3d_1''-6Z$	9183.4
200	10844.54	9218.71	$2p_6-2s_2$	9218.72
3	10838.30	9224.01	$3d_2-3068.9$	9224.0
5	10819.95	9239.66	$3s_1''-6U$	9239.92
4	10814.83	9244.03	$3d_2-6Y$	9244.2
7	10808.22	9249.68	$3s_1'''-6U$	9249.68
5	10806.43	9251.22	$3s_1''''-6U$	9251.24
150	10798.12	9258.34	$2p_7-2s_3$	9258.38
2	10789.37	9268.38	$3d_4-3068.9$	9268.4
6	10780.57	9273.41	$3d_3-7Y$	9273.6
10	10766.15	9285.83	$3d_1'-6W$	9284.93
12	10764.09	9287.60	$3d_1''-6W$	9287.70
1	10760.34	9290.85	$3d_4-6Z$	9290.9
2	10758.28	9292.63	$3d'_4-6Z$	9292.7
1	10728.8	9318.15		
6	10690.48	9351.55	$3d_5-6X$	9351.64
2	10673.80	9366.18	$3d_6-6X$	9366.28
1	10664.4	9374.4		
40	10620.70	9413.00	$2p_7-2s_2$	9412.98
200	10562.43	9464.93	$2p_1-3s'_1$	9464.941

3. Argon. Former knowledge of the first spectrum of argon is contained in papers published by Meissner[1]) and in the infrared data presented [2]) in 1933. A considerable extension of the latter is now given in Table 3. Most of the new lines are accounted for as combinations of the known terms, and with the possible exception of $4W = 5458.10$ no new terms have been revealed. However, a few lines still await classification.

1) K. W. Meissner, Zeitschr. f. Phys. 37, 238 (1926); 39, 172 (1926); 40, 839 (1927).

2) W. F. Meggers and C. J. Humphreys, B. S. Jour. Research 10, 43 (1933).

TABLE 3

Infrared spectrum of argon

Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
2	13008.15	7685.39	$2p_3—2s_2$	7685.35
3	12956.64	7715.94	$2p_{10}—3d_5$	7716.02
1	12933.10	7729.99	$2p_4—2s_3$	7729.85
4	12802.68	7808.73	$2p_8—3d_1''$	7808.71
2	12746.13	7843.38	$2p_4—2s_2$	7843.34
3	12733.39	7851.22	$2p_8—2s_5$	7851.08
2	12702.26	7870.46		
1	12621.57	7920.78	$2p_5—2s_2$	7920.76
1	12553.98	7963.43	$2p_9—3d_1''$	7963.28
15	12487.67	8005.71	$2p_9—2s_5$	8005.65
15	12456.13	8025.98	$2p_8—2s_4$	8025.82
20	12439.34	8036.81	$2p_{10}—3d_3$	8037.00
2	12419.36	8049.74	$3d_3—4X$	8049.51
20	12402.83	8060.47	$2p_7—3d_2$	8060.36
4	12356.24	8090.86	$3d_3—4Y$	8090.87
2	12343.37	8099.30	$2p_8—3d'_1$	8099.49
3	12151.30	8227.32	$3d_1''—4W$	8227.32
20	12139.73	8235.16		
25	12112.31	8253.81	$2p_9—3d_1'$	8254.06
5	12026.63	8312.61	$2p_5—3s'_1$	8312.67
25	11943.50	8370.46	$3d_5—4X$	8370.49
3	11896.60	8403.47	$2p_6—3s_1''''$	8403.58
5	11884.47	8412.04	$3d_5—4Y$	8411.85
2	11879.97	8415.23		
20	11733.26	8520.45	$3d_6—4X$	8520.59
30	11719.51	8530.44	$2p_8—3d_2$	8530.29
3	11708.22	8538.67	$3d_2—5X$	8538.74
5	11687.61	8553.73	$2p_7—3s_1''''$	8553.87
4	11678.47	8560.43	$3d_2—5Y$	8560.58
100	11668.72	8567.58	$2p_6—3s_1''$	8567.56
8	11580.39	8632.92	$3d_4—4W$	8632.91
150	11488.12	8702.27	$1s_2—2p_{10}$	8702.20
30	11467.57	8717.86	$2p_7—3s_1''$	8717.98
80	11441.83	8737.47	$2p_6—2s_2$	8737.50
7	11398.63	8770.58	$3s_1'—5Z$	8770.38
50	11393.66	8774.42	$2p_7—2s_3$	8774.30
8	11248.33	8887.77	$2p_7—2s_2$	8887.70
1	11209.67	8918.43	$3d_1'—4p_3$	8918.46
2	11195.37	8929.82	$3d_3—4p_{10}$	8929.92
2	11145.40	8969.86		
20	11133.86	8979.15	$3d_1'—5V$	8979.13
20	11118.75	8991.36	$3d_1'—5Y$	8991.55
60	11106.44	9001.32	$3d_1'—5U$	9001.19
200	11078.87	9023.72	$2p_8—3s_1''''$	9023.67
2	11075.54	9026.44		
1	11055.40	9042.88		
2	11043.13	9052.93	$3d_3—4p_8$	9052.94
1	11028.60	9064.86	$2s_4—5Y$	9065.06
1	10977.30	9107.22	$3d_2—5p_7$	9107.41
2	10964.00	9118.26	$3d_3—4p_7$	9118.23
120	10950.74	9129.30	$2p_6—3s_1'$	9129.31
20	10947.90	9131.67	$3d_3—4p_6$	9131.96
1	10911.22	9162.38		
1	10895.9	9175.3	$3d_4''—4p_4$	9175.49
30	10892.37	9178.23	$2p_9—3s_1''''$	9178.24
2	10885.9	9183.68	$3d_4''—4p_4$	9183.68
150	10880.96	9187.88	$2p_8—3s_1''$	9187.78
25	10861.04	9204.70	$2p_8—3s_1'''$	9204.69

TABLE 3 (Continued)

Infrared spectrum of argon				
Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
2	10845.43	9217.95	$2s_5$—$5X$	9217.96
1	10837.39	9224.79	$3s_1'''$—$6V$	9224.77
1	10831.88	9229.49	$3s_1'''$—$6Y$	9229.59
1	10824.00	9236.20	{ $3s_1''$—$6X$ { $3s_1'''$—$6U$	9236.04 9236.42
1	10822.74	9237.28	$3d_2$—$5p_5$	9237.54
6	10820.18	9239.46	$2s_5$—$5Y$	9239.80
1	10812.16	9246.31	$3s_1''$—$6Y$	9246.50
5	10807.04	9250.69	$3d_5$—$4p_{10}$	9250.90
2	10795.91	9260.24	$3d_4''$—$5X$	9260.30
1	10787.4	9267.5		
30	10773.35	9279.62	$2p_7$—$3s_1'$	9279.60
15	10770.35	9282.21	$3d_4''$—$5Y$	9282.17
60	10759.13	9291.98	$3d_4''$—$5U$	9291.97
50	10733.87	9313.75	$3s_1'''$—$5W$	9313.81
2	10732.10	9315.29	$3s_1'''$—$5Z$	9315.22
6	10722.22	9323.87	$2p_{10}$—$3d_1''$	9324.00
40	10712.77	9332.10	$3s_1''$—$5Z$	9332.13
80	10700.98	9342.38	$2p_9$—$3s_1''$	9342.35
50	10683.40	9357.76	$2p_8$—$2s_2$	9357.72
200	10681.78	9359.18	$2p_9$—$3s_1'''$	9359.36
500	10673.55	9366.43	$2p_{10}$—$2s_5$	9366.37
1	10644.9	9391.6		
5	10635.25	9401.00	$3d_6$—$4p_{10}$	9401.00
2	10623.38	9410.62	$3s_1''''$—$6Y$	9410.61
1	10615.7	9417.43	$3s_1''''$—$6U$	9417.44
2	10591.23	9439.13	$3d_5$—$4p_7$	9439.21
1	10581.63	9447.75		
4	10576.18	9452.62	$3d_5$—$4p_6$	9452.94
1	10559.6	9467.5		
50	10529.32	9494.69	$3s_1''''$—$5W$	9494.83
2	10527.34	9496.48	$3s_1''''$—$5Z$	9496.24
100	10506.47	9515.34	$3d_3$—$4Z$	9515.46
200	10478.10	9541.10	$2p_{10}$—$2s_4$	9541.11
500	10470.051	9548.43	$1s_3$—$2p_{10}$	9548.36

4. K r y p t o n. Complete information concerning the first spectrum of krypton [1]) was summarized in 1933 when an extension to the infrared data was published [2]). Some additional lines (Table 4) have been found on spectrograms made with I-Z plates, but most of them represent combinations of terms already known. In a few cases, the differences between observed and calculated wave numbers suggest a slight revision of term values. The term $2s_5$ (= 13,287.96)

1) W. F. M e g g e r s, T. L. d e B r u i n and C. J. H u m p h r e y s, B. S. Jour Research 7, 643 (1931).

2) W. F. M e g g e r s and C. J. H u m p h r e y s, B. S. Jour. Research 10, 443 (1933).

previously proposed on the basis of a single transition of the type (p — s) is now confirmed by double-electron (s — f) transitions, but two of the lines beyond 12,000 still remain unclassified.

TABLE 4

Infrared spectrum of krypton

Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
10	12204.54	8191.43		
3	12123.56	8246.15	$1s_2—2p_5$	8246.153
4	12117.81	8250.06		
4	12077.22	8277.79	$3d_3—4Z$	8277.62
10	11997.15	8333.03	$3d_3—4Y$	8333.64
100	11819.43	8458.33	$2p_{10}—2s_5$	8458.43
10	11792.47	8477.67	$2p_{10}—3d_2$	8477.10
1	11655.8	8577.1	$2s_4—5Z$	8577.00
1	11611.6	8609.7	$2s_4—5Y$	8609.56
80	11457.52	8725.51	$2p_{10}—2s_4$	8725.60
1	11339.44	8821.03	$2p_1—5d_5$	8821.09
4	11328.51	8824.87	$3d_2—5Z$	8825.43
1	11316.1	8834.6	$3d_2—5X$	8835.06
1	11303.8	8844.2	$2s_5—5Z$	8844.17
2	11262.71	8876.43	$2s_5—5Y$	8876.73
50	11259.16	8879.23	$3d_5—4X$	8879.48
80	11257.74	8880.35	$3d_5—4Z$	8880.28
5	11214.58	8914.52	$3d_4—4p_8$ $3d_4—4p_9$	8914.42 8914.70
40	11187.13	8936.40	$3d_5—4Y$	8936.30
100	10874.92	9192.95	$3d_6—4X$	9193.02
1	10801.3	9255.6		
2	10729.43	9317.61	$3d_3—4p_{10}$	9317.63
20	10699.33	9343.82	$3d_4'—4p_9$	9343.62
1	10647.63	9391.76	$3d_1'—5Z$	9391.76
8	10626.70	9407.68	$3d_1'—5U$	9407.80
20	10608.43	9423.89	$3d_1'—5Y$	9424.32
100	10593.01	9437.60	$3d_1'—5W$	9437.71
2	10575.50	9453.23	$3d_3—4p_8$ $3d_3—4p_9$	9453.07 9453.35
1	10549.64	9476.40		
2	10486.29	9533.65	$3d_3—4p_7$	9533.60
6	10458.56	9558.93	$3d_3—4p_6$	9558.97

5. Xenon. The most complete description and analysis of the first spectrum of xenon is that published by Humphreys and Meggers[1]) in 1933. With xenocyanine (I-Q) plates, it was impossible to record lines beyond 11,141 A, but with I-Z plates, 21 lines of greater wave length have been measured (Table 5). Here also the majority of new lines is accounted for by known terms, but two new terms of 2s type are suggested. If the last observed line 12,623.40

1) C. J. Humphreys and W. F. Meggers, B. S. Jour. Research 10, 139 (1933).

A is assumed to represent the transition $2p_{10}$—$2s_5$, the faint line at 11,175.5 A is explained as the combination $2s_5$—$5p_8$, and the term $2s_5$ acquires a value of 12,645.09. The line at 12,235.24 A is similarly assumed to represent $2p_{10}$—$2s_4$, giving the term $2s_4$ a value of 12,393.87, but unfortunately no lines remain with which to check it.

TABLE 5

Infrared spectrum of xenon

Intensity	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
5	12623.40	7919.63	$2p_{10}$—$2s_5$	7919.66
1	12257.81	8155.83	$3d_6$—$3p_{10}$	8155.85
5	12235.24	8170.88	$2p_{10}$—$2s_4$	8170.88
3	12084.80	8272.60	$3d_4'$—$3p_8$	8272.57
3	11953.00	8363.81	$3d_3$—$3p_6$	8363.74
1	11951.1	8365.1	$3d_5$—$3p_9$	8365.04
2	11912.10	8392.53	$3d_5$—$2p_4$	8392.49
1	11874.36	8419.20	$3d_1'$—$4Y$	8419.25
2	11857.86	8430.92	$2p_5$—$4d_5$	8430.81
6	11857.31	8431.31	$3d_1'$—$4Z$	8431.34
10	11793.56	8476.89	$3d_1'$—$4U$	8476.89
50	11742.26	8513.92	$3d_1'$—$4W$	8513.84
25	11614.08	8607.89	$3d_6$—$2p_4$	8607.85
1	11537.4	8665.1	$3d_2$—$4p_5$	8665.19
15	11491.22	8699.92	$3d_5$—$3p_6$	8699.86
15	11415.04	8757.98	$3d_5$—$3p_7$	8757.92
5	11309.56	8839.66	$3d_3$—$2p_3$	8839.60
10	11289.10	8855.68	$3d_5$—$3p_5$	8855.62
5	11214.89	8914.28	$3d_1''$—$4X$	8914.18
1	11175.5	8945.7	$2s_5$—$5p_8$	8945.73
10	11162.67	8955.98	$3d_3$—$2p_2$	8955.95
50	11141.09	8973.33	$3d_6$—$3p_7$	8973.28
8	11130.81	8981.62	$3d_1''$—$4U$	8981.49
100	11127.20	8984.53	$3d_1''$—$4V$	8984.46
250	11085.25	9018.53	$3d_1''$—$4W$	9018.44
200	10895.32	9175.74	$3d_5$—$2p_3$	9175.72
1000	10838.34	9223.98	$1s_4$—$2p_{10}$	9223.986
100	10758.86	9292.13	$3d_5$—$2p_2$	9292.07
150	10706.78	9337.32	$2p_6$—$4d_5$	9337.31
20	10549.76	9476.30	$3d_2$—$5Y$	9476.30

6. Impurities. A small number of impurity lines were found on some of the spectrograms. Mercury and oxygen are fairly common contaminants of gases in Geissler tubes and it happens occasionally that the glass becomes overheated to such a degree that sodium and potassium lines appear in the discharge. These impurity lines are listed in Table 6. They are possibly of interest as additional or accidental standards in further infrared investigations of Geissler tube spectra. In this table, the classification and calculated wave numbers are quoted from Atomic Energy States [1]). If the

1) R. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States, McGraw-Hill, New York, 1932.

sodium and potassium lines observed here in low pressure sources are compared with values reported for arcs at atmospheric pressure [1]) they will be seen to be 0.41 A smaller, or 0.31 greater in wave number. This difference may be regarded as a reasonable measure of the displacement due to one atmosphere of pressure.

TABLE 6

Infrared spectra of impurities

Intensity and atom	λ_{air} A	ν_{vac} cm^{-1} observed	Term combination	ν_{vac} cm^{-1} calculated
2 K	11772.66	8491.94	$4^2P^0_{1\frac{1}{2}}-3^2D_{2\frac{1}{2}}$	8495.54
1 K	11689.76	8552.16	$4^2P^0_{\frac{1}{2}}-3^2D_{1\frac{1}{2}}$	8550.51
5 Na	11403.55	8766.80	$3^2P^0_{1\frac{1}{2}}-4^2S_{\frac{1}{2}}$	8766.15
3 Na	11381.21	8784.01	$3^2P^0_{\frac{1}{2}}-4^2S_{\frac{1}{2}}$	8783.33
15 O	11302.22	8845.40	$^5P_3-^5S^0_2$	8847.3
10 O	11297.54	8849.06	$^5P_2-^5S^0_2$	8850.7
5 O	11294.97	8851.08	$^5P_1-^5S^0_2$	8853.4
60c Hg	11286.62	8857.62	$^3S_1-^3P^0_0$	8857.3

Received: 22 Feb. 1935

Washington, D.C., January 21, 1935.

1) W. F. Meggers, B. S. Jour. Research 10,669 (1933).

STATISTICAL ENERGY DISTRIBUTIONS FOR A SMALL NUMBER OF PARTICLES

by G. E. UHLENBECK and S. GOUDSMIT

University of Michigan

Abstract:

The energy distribution of a small number of particles (with conservation of energy and eventually of momentum) has been derived, assuming that the probability of a certain distribution is proportional to the corresponding volume in phase space. This will always be a rather trivial factor of the actual energy distribution in any disintegration process, and the deviation from the actual distribution may therefore throw light on the „mechanism" of the process. Applications are made to pair formation, β-radioactivity and the nuclear disintegrations of Li and B.

I. *Introduction.* In many of the processes of spontaneous or artificial radioactive disintegration and similar phenomena the emitted particles do not possess a definite energy but present a distribution over an energy range. This distribution will depend upon the mechanism of the disintegration, about which in many cases little is known. However, one of the factors determining the distribution law will be of a statistical nature and can be calculated independent of the mechanism. If the observed distribution agrees with the statistical calculation it means that the mechanism is such that it does not give a preference to certain values of energy and momentum of the particles, all energies have equal weight as far as the mechanism is concerned. If the observation differs from the statistical distribution this difference must be ascribed to the mechanism and its study might give clues towards the understanding of the disintegration process.

The present paper deals with a method to obtain these statistical factors in the distributions. The usual formulae of gas statistics can not be applied here because they contain simplifications which are valid only when dealing with a large number of particles. The method of the present paper does not use such approximations and, it should

be stressed, is nearly identical with a derivation of the Maxwell-Boltzmann distribution given by Maxwell himself [1]). A very similar treatment of one particular example has been published recently by Fokker, Kloosterman and Belinfante [2]).

In the study of the energy distributions we usually deal with cases for which the total energy and momentum are conserved. A useful simplification occurs, however, when one of the particles has a much larger mass than the others. The heavy particle will obtain a small, often negligible part of the total energy, but its momentum will be of the same order as that of the lighter particles. If we are interested in the distribution of the lighter particles only, we can consider them as constituting a separate disintegration problem for which the total energy is conserved, but which does not obey the conservation of momentum. In this paper we shall therefore discuss first the case with conservation of energy only and next shall treat the three particle case including conservation of momentum.

II. *Conservation of energy.* As we are not interested in the spacial distribution of the particles we need to consider only their momenta. For two particles the a priori probability that their momenta lie in a certain range is proportional to the volume in momentum space:

$$dv = dp_1\, dq_1\, dr_1\, dp_2\, dq_2\, dr_2$$

The relation between the momenta and the energies w_1 and w_2 of the particles we shall write:

$$\begin{aligned} p_1^2 + q_1^2 + r_1^2 &= F_1(w_1) = \rho_1^2 \\ p_2^2 + q_2^2 + r_2^2 &= F_2(w_2) = \rho_2^2 \end{aligned} \tag{1}$$

Introducing first polar coordinates in the p_1, q_1, r_1 and in the p_2, q_2, r_2 spaces and next w_1 and w_2 as new variables the volume element becomes proportional to:

$$dv \sim \rho_1 \rho_2\, F_1'(w_1)\, F_2'(w_2)\, dw_1 dw_2 \tag{2}$$

We have omitted all angular coordinates because they are not directly related to the energies. In a statistical treatment the con-

---

1) Comp. Jeans, Dynamical Theory of Gases, Third Ed. p. 96.

2) A. D. Fokker, H. D. Kloosterman and F. J. Belinfante, Physica **1**, 705, 1934.

servation of energy means that the total energy lies in a fixed small interval between W and $W + dW$. We can introduce W as a new variable in the place of w_2. In the resulting expression for the volume element the differential dW may be omitted as it is to be considered as a constant factor. The final result for the distribution probability $f(w_1)$ is given by:

$$f(w_1)dw_1 = N\sqrt{F_1(w_1)F_2(W - w_1)}\ F_1'(w_1)F_2'(W - w_1)dw_1 \quad (3)$$

With N as a normalization factor this expression gives the probability that the particle denoted by a subscript 1 has an energy between w_1 and $w_1 + dw_1$. The function $F(w)$ is given by the general relativistic expression:

$$F(w) = \frac{w^2}{c^2} - m^2c^2; \quad F'(w) \sim w$$

Often we will specialize to particles with rest mass zero (photons, neutrino's) for which

$$F(w) = \frac{w^2}{c^2}; \quad F'(w) \sim w$$

For a heavy particle it is advantageous to introduce the kinetic energy ε by: $w = mc^2 + \varepsilon$. Then

$$F(\varepsilon) = 2m\varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{c^2}; \quad F'(\varepsilon) = 2m + \frac{2\varepsilon}{c^2}.$$

If all particles are heavy one can omit the terms with $1/c^2$ throughout. In such cases we will denote the total available kinetic energy by E.

A first example is the conversion of a γ-ray into an electron-positron pair in the neighbourhood of a nucleus. The masses are the same and for the distribution of either kind of particles we find:

$$f(w)\, dw = N\left(\frac{w^2}{c^2} - m^2c^2\right)^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{(W - w)^2}{c^2} - m^2c^2\right\}^{\frac{1}{2}} (W - w)w\, dw \quad (4)$$

The treatment of this problem based on the Dirac theory has been given for an incident plane γ-wave by Bethe and Heitler [1]) and for a spherical γ-wave emitted by the nucleus by Oppenheimer and Nedelsky [2]). Both calculations use the

1) H. Bethe and W. Heitler, Proc. Roy. Soc. A **146**, 83, 1934; formula (21).
2) J. R. Oppenheimer and L. Nedelsky, Phys. Rev. **45**, 283, 1934.

Born approximation and therefore neglect the influence of the electrostatic forces of the nucleus on the distribution [1]). For moderate γ-energies (say up to 2.10^6 eV) these quantum mechanical distributions give very nearly the same curve as the statistical formula (4). Figure 1 gives all three distributions for $W = 10\,mc^2$ for which

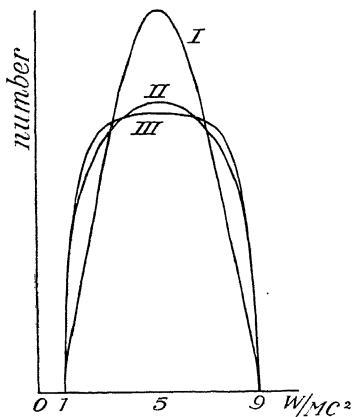



Fig. 1. Transformation of a γ-ray of energy of 10 mc^2 into an electron-positron pair
I: Statistical distribution.
II: Quantum mechanical distribution for a plane wave (Bethe and Heitler).
III: Same for a spherical wave (Oppenheimer and Nedelsky).

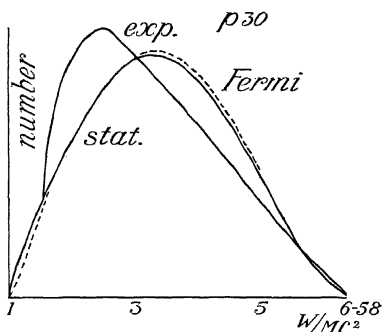



Fig. 2. β^+-disintegration of P^{30}.

value the difference becomes quite noticible. For still higher energies the quantum mechanical distributions begin to show a minimum in the center.

The most important case is that of the β-or positron radioactivity. In this case it is supposed that the charged particle is emitted simultaneously with a neutrino. The distribution for the charged particle is

$$f(w)\,dw = N\left(\frac{w^2}{c^2} \qquad\right)(W - w)^2\,w\,dw \tag{5}$$

The mass of the neutrino is supposed to be zero. This expression is

1) In the Bethe-Heitler formula the nuclear charge *does* enter in the normalization factor or the *total* probability, which is proportional to z^2.

identical with the distribution resulting from the Fermi theory of β-disintegration if in the latter the influence of the nuclear charge is neglected [1]), which is certainly allowed for cases like the positron emission of P^{30}. It does not agree however with the experimental data, as seen in figure 2. This discrepancy and a modification of the Fermi theory to which it has led will be discussed more in detail elsewhere [2]).

If two particles with zero rest mass were produced near a heavy nucleus the distribution would be:

$$f(w)\,dw = Nw^2\,(W - \qquad {}^2\,dw \qquad (6)$$

This might apply to the spontaneous emission of two light quanta by an atom, which process has been discussed by M. Göppert-Maier on the basis of the Dirac radiation theory [3]).

For three particles we find by the same method as above:

$$dv \sim \sqrt{F_1(w_1)F_2(w_2)F_3(w_3)}\;\; F_1'(w_1)\, F_2'(w_2)\, F_3'(w_3)\, dw_1\, dw_2\, dw_3$$

We must introduce next the total energy W instead of w_3. If the observations concern only the particles denoted by the subscript 1 we must moreover integrate over all possible values of w_2, the limits being 0 and $W - w_1$. The final result will be:

$$f(w_1)\,dw_1 = \sqrt{F_1(w_1)}\; F_1'(w_1)\,dw_1 \times$$
$$\times \int_0^{W-w_1} \sqrt{F_2(w_2)\,F_3(W-w_1-w_2)}\,F_2'(w_2)\,F_3'(W-w_1-w_2)\,dw_2 \qquad (7)$$

This can easily be extended to any number of particles. As an example for four particles one might consider the double β-disintegration, where two electrons and two neutrino's are emitted simultaneously. This has been proposed as a possible explanation of the anomalous β-radioactivity of K and Rb. We omit the rather complicated formula; figure 3 gives the distribution for the arbitrarily chosen $W = 4mc^2$. It shows a strong asymmetry.

For many particles the integrations become simple only if the particles are either all „heavy'' or have a rest mass zero. The

---

1) If the neutrino mass is μ instead of zero the Fermi distribution differs from the corresponding statistical distribution by a factor $\{1 + \mu/w(W - w)\}$.

2) E. J. Konopinski and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev., in preparation.

3) M. Göppert-Maier, Ann. der Phys. 9, 273, 1931.

following results are derived easily. For a gas of n heavy particles we obtain:

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = N\sqrt{\varepsilon}\,(E - \varepsilon)^{\frac{3n-5}{2}}\,d\varepsilon \cong N\sqrt{\varepsilon}\,e^{-\frac{3\varepsilon}{2\bar{\varepsilon}}}\,d\varepsilon \qquad (8)$$

This result is independent of the masses of the particles which may

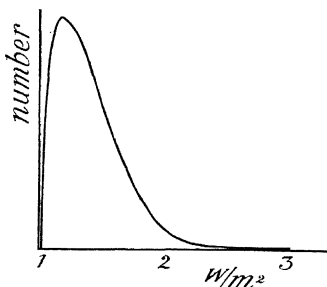



Fig. 3. Statistical distribution for a double β-disintegration of total energy $W = 4\,mc^2$

be all different and $\bar{\varepsilon}$ is the average energy which comes out to be exactly equal to E/n (equipartition of energy). This is the above mentioned Maxwell derivation of the energy distribution in a gas.

For a photon gas the result is:

$$f(w)dw = Nw^2\,(W - w)^{3n-4}\,dw \cong Nw^2\,e^{-\frac{w}{\bar{w}}}\,dw \qquad (9)$$

with average energy $\bar{w} = W/n$. This is another form of writing of the limit law of Wien. It is obvious that the present treatment cannot lead to the results of the so-called Fermi or Bose statistics. Their difference from the Maxwell-Boltzmann statistics might be said to be due to the quantum mechanical mutual influence of the particles.

III. *Three particles. Conservation of energy and momentum.* It is necessary to assume that the total momentum is zero, in order to avoid too intricate formulae. If necessary the final result can be transformed to a moving coordinate system for which the total momentum has the correct value. There are three equations ex-

pressing the conservation of the total momentum components P, Q, R.

$$p_1 + p_2 + p_3 = P = 0,\ q_1 + q_2 + q_3 = Q = 0,\ r_1 + r_2 + r_3 = R = 0$$

Using P, Q, R instead of p_3, q_3, r_3 and omitting dP, dQ, dR we find for the volume element in momentum space:

$$dv \sim dp_1\, dq_1\, dr_1\, dp_2\, dq_2\, dr_2$$

The energy relations expressed in these variables are:

$$\begin{aligned} p_1^2 + q_1^2 + r_1^2 &= F_1(w_1) = \rho_1^2 \\ p_2^2 + q_2^2 + r_2^2 &= F_2(w_2) = \rho_2^2 \qquad (10) \\ (p_1 + p_2)^2 + (q_1 + q_2)^2 + (r_1 + r_2)^2 &= F_3(w_3) = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos \alpha \end{aligned}$$

We introduce polar coordinates in the spaces $(p_1q_1r_1)$ and $(p_2q_2r_2)$. We can imagine these two spaces to be represented in the same three dimensional diagram and we use the vector p_1, q_1, r_1 as polar axis in the space $(p_2q_2r_2)$. The polar angle in this second space will then be just the angle α between the two vectors p_1, q_1, r_1 and p_2, q_2, r_2. The volume element is:

$$dv \sim \rho_1^2\, d\rho_1 \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\varphi_1\, \rho_2^2\, d\rho_2 \sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi_2$$

We are only interested in ρ_1, ρ_2 and α as they are the only variables which are related to the energies, the other variables may be omitted again. Introducing next w_1, w_2 and w_3 and finally the total energy W in the place of w_3 we obtain:

$$dv \sim F_1'(w_1)\, F_2'(w_2)\, F_3'(W - w_1 - w_2)\, dw_1\, dw_2$$

We must again integrate over w_2. The limits of the integration are fixed by the extreme values of w_2 as given by equations (10). A detailed discussion, which we omit here, shows that these limits are the roots of the equation:

$$\{F_1(w_1) + F_2(w_2) - F_3(W - w_1 - w_2)\}^2 = 4F_1(w_1)F_2(w_2) \qquad (11)$$

which by given w_1 is a quadratic equation in w_2. The resulting distribution is:

$$f(w_1)dw_1 = NF_1'(w_1)\, dw_1 \int_{w_2\, min}^{w_2\, max} dw_2 F_2'(w_2) F_3'(W - w_1 - w_2) \qquad (12)$$

We omit the explicit general result because it is too lengthy and because there are no immediate applications.

A simplification can be made in the special case that F_1, F_2 and F_3

are non-relativistic. Instead of the vectors ρ_1 and ρ_2 and the angle α we use as variables the vectors R_1 and R_2 and the angle between them, defined by the equations

$$\vec{\rho}_1 \quad \rho_2 \quad R_1$$

$$\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\rho_1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\rho_2 = R_2$$

Expressed in these variables we obtain from the energy relations

$$\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\alpha = 2m_3\varepsilon_3 = R_1^2$$

$$\frac{\rho_1^2}{m_1} + \frac{\rho_2^2}{m_2} = 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 2(E - \varepsilon_3) = \frac{R_1^2 + R_2^2}{m_1 + m_2}$$

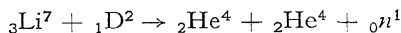
The final expressions contain E and ε_3 only and the volume element is

$$dv \sim R_1^2 R_2^2 \, d\varepsilon_3 \, dE \, \frac{\partial(R_1 R_2)}{\partial(\varepsilon_3 E)} \quad R_1 R_2 \, d\varepsilon_3$$

The distribution is

$$f(\varepsilon_3)\, d\varepsilon_3 = N\sqrt{\varepsilon_3}\left(E \quad \frac{m_1 + m_2 \quad m_3}{m_1 + m_2}\varepsilon_3\right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_3 \tag{13}$$

An interesting example is the following disintegration studied by Oliphant, Kinsey and Rutherford[1]):

$$_3\mathrm{Li}^7 + {_1\mathrm{D}^2} \rightarrow {_2\mathrm{He}^4} + {_2\mathrm{He}^4} + {_0n^1}$$

For the energy distribution of the α-particles we expect

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N\sqrt{\varepsilon}\left(E - \frac{9}{5}\varepsilon\right) d\varepsilon$$

The maximum energy should be $5E/9$. This is the case, provided the more recently favored neutron mass 1.0080 is used in the calculation [2]). The distribution itself does not agree well with the observations as can be seen from figure 4. The observed absorption

1) M. L. E. Oliphant, B. B. Kinsey and Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. A **141**, 722, 1933.

2) In the original publication the maximum energy was supposed to occur at half the available energy and this agreed with the neutron mass 1.0067. We were informed that Oliphant reported the same conclusion as given in the present article at the London conference on nuclear physics.

curve [1]) plotted against the range is a straight line. This means that the distribution must be of the form

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

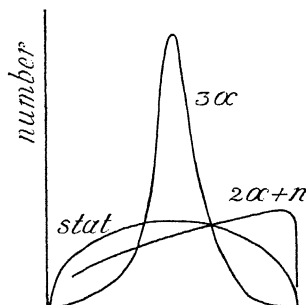



Fig. 4. Energy distribution for three-particle disintegration. The observed data are from the disintegration of Li^7 by deutons and B^{11} by protons. Different energy scales are chosen to make the maximum energies coincide in the figure.

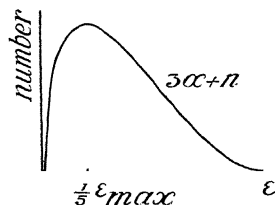
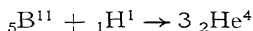



Fig. 5. Statistical distribution of a four-particle disintegration.

The example studied by Fokker, Kloosterman and Belinfante is the following disintegration:

$$_5B^{11} + {_1H^1} \rightarrow 3\ _2He^4$$

The statistical distribution would be:

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N \sqrt{\varepsilon\left(E - \frac{3}{2}\varepsilon\right)}\, d\varepsilon$$

The observed distribution [2]) is quite different and indicates a considerable preference for an equal distribution of the energy among the three α-particles.

If in a three-particle disintegration one of the particles has a mass zero (γ-ray, neutrino) and the other particles are heavy, the distri-

---

1) As the observed absorption curve does not extend all the way down to zero absorption, there is some uncertainty in the normalization necessary for the comparison with the statistical result.

2) M. L. E. Oliphant and Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. A **141**, 259, 1933.

bution for the heavy particle with mass m_1 is

$$f(\varepsilon_1)\, d\varepsilon_1 = N\sqrt{\varepsilon_1}\left(E - \frac{m_1 + m_2}{m_1}\,\varepsilon_1\right)^2 d\varepsilon_1$$

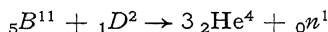
For the particle with zero mass we expect:

$$f(w)\, dw = N w^2 \sqrt{E - w}\, dw$$

For n heavy particles with conservation of energy and momentum an extension of this method gives:

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N\sqrt{\varepsilon}\left(E - \frac{M}{M - m}\,\varepsilon\right)^{\frac{3n-8}{2}} d\varepsilon \tag{14}$$

where M is the total mass of all particles and m that of the observed particle. An application may be the disintegration:

$$_5B^{11} + {}_1D^2 \rightarrow 3\,{}_2\mathrm{He}^4 + {}_0n^1$$

In this case the α-particle distribution would be

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N\sqrt{\varepsilon}\left(E - \frac{13}{9}\,\varepsilon\right)^2 d\varepsilon$$

which is shown in figure 5.

IV. *Two particles. Conservation of energy and momentum.* In this case the energy of a particle moving under a given angle with the direction of the total momentum has a fixed value. The energy distribution is found by integrating over all directions. For the special case that the total momentum is zero, there is only one energy value possible for each particle, they must move in exactly opposite directions. The results for this case can also be derived by the method presented in this paper. Chosing the total momentum P in the p-direction, the energy-momentum relations for the two particles become:

$$p_1^2 + q_1^2 + r_1^2 = F_1(w_1) = p_1^2 + \rho^2$$

$$(P - p_1)^2 + q_1^2 + r_1^2 = F_2(W - w_1) = (P - p_1)^2 + \rho^2$$

Introducing, as indicated, cylindrical coordinates with the

direction as axis, one arrives easily at the following expression for the energy distribution:

$$f(w_1)\,dw_1 = NF_1'(w_1)\,F_2'(W - w_1)\,dw_1$$

The limits of w_1 are given by:

$$F_2(W - w_1) - F_1(w_1) = P^2 \pm P\sqrt{F_1(w_1)}$$

This expression might also be useful in a three-particle disintegration if the mechanism is such that one of the particles always obtains a definite energy and momentum, as would be the case if the disintegration would occur in two steps.

Received: 23 Feb. 1935

A METHOD FOR QUANTITATIVE INFRA-RED SPECTROSCOPY

by J. STEPH VAN DER LINGEN, Pretoria.

In order to carry out any quantitative investigations on the absorption of organic compounds in the Infra-red region of the spectrum it is necessary to arrange the apparatus in such a way that each compound is examined under exactly identical conditions. To attain this end it is essential that one compound can be readily substituted for another, hence sets of exactly similar polished quartz absorption cells are necessary.

As will be seen from the photograph, Fig. I, a slider in front of the slit of the spectrometer carries a set of clips which hold the cells flush with the wall of the carrier. We labelled the openings from top to bottom Nos. 1 to 4, and the spaces which shut the radiation off between them, as D1, D2, D3. These positions are also indicated by short horizontal lines on the back of the carrier, so that the observer may read these positions without changing his position in relation to the scale. (Subsequently described).

By observing the scale deflection for total darkness-usually at its zero reading on the scale, then moving the slider to position No. 1, transmission takes place through cell No. 1; moving it to position D1, it is observed in our case that the galvanometer deflection returns to zero after a comparatively short interval of time.

On moving the slider to position No. 2, the deflection for the transmission through air is recorded, and on moving it to D2, an observation is taken whether the galvanometer returns to zero, i.e. to check up the temperature stability of the room.

On moving the carrier so that No. 3 is in front of the slit, the transmission through the second liquid is obtained.

The drum of the instrument is now set for a different reading and the process is reversed from No. 3, to No. 1. In this case one air

curve serves the purpose of calculating the transmission of both substances.

In Fig. I, *D*, in the top left hand corner, indicates the position of the pulley which rotates the graduated drum. *S* is a slider which can be opened at will in order to check the zero setting of the instrument or for cell setting, as subsequently described (See note).

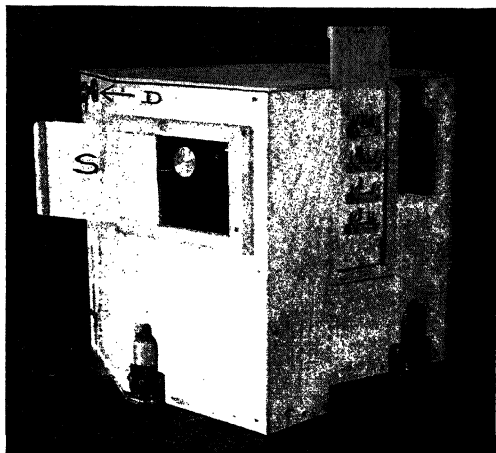



Fig. 1.

To the right of the slider, carrying the cells, is an asbestos plate which protects the instrument from getting any radiations directly from the lamp which is placed to the right of this plate: the light being focussed on the slit by means of a stainless steel mirror.

Fig. II shows the housing opened, *S* being the slider referred to above: the control of the drum by means of the pulley can be seen to the left of *S*. *W* is a window through which the readings on the drum can be read off by means of a stationary lens outside *W*. The scale of the drum is illuminated by means of a small pea lamp, whose terminals are shown at *T*.

When the instrument is housed in this manner, especially when the openings of the foot pieces are packed with cotton wool, it is not liable to the influences of air currents, and it allows one to manipulate everything from the outside of the instrument. The inside of the

housing is painted with dull platinum black. It will be noticed that the construction of the housing is to suit a large Hilger Infra-red Spectrometer. A modification was made to house the smaller Hilger instrument, reading to 2 mu.

Immediately above the instrument, at a distance of about 30 cms is a meter scale, which is placed at a distanceof $2\frac{1}{2}$ meters from the low resistance galvanometer (Leiboldt's Nachvolger), mounted on a bracket on the wall.

For the preliminary investigations up to 2 mu, a gas-filled Nitra-

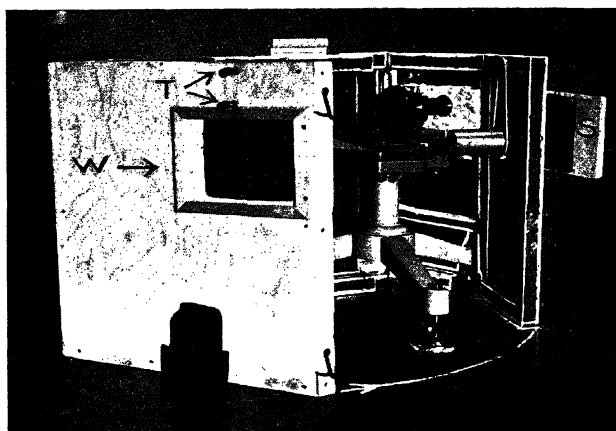



Fig. 2.

lamp, taking $3\frac{1}{2}$ amps at 12 volts, and a set of four Willard batteries, connected in parallel series was used.

A series of observations of the loss of energy due to reflection from the polished faces of the quartz cells was made, and this loss from .6 mu to 2 mu was $15\frac{1}{2}$%. The variation of the transmission curve being less than $\frac{1}{2}$ of 1% at 84.5 mu.

On filling the empty cell with an oil it is immediately noticed that the transmission at 0.6 mu, or where the oil has no absorption, is increased by about 8%, clearly indicating that the refractive index of the fluid is very nearly the same as that of the cell walls and hence internal reflection is minimised.

The effect of internal reflection may be checked up by transmitting

radiations through the plates of the cell when they have a thin air film between them, and when they have a very thin film of the substance under investigation.

At this stage we may also indicate that when very long columns, i.e. ten or more millimeters are used, that it is essential to adjust the illuminating source, so that its filament is brought to s aharp focus on the slit of the instrument.

It is hardly necessary to point out that the walls of the absorbing cell must be perpendicular to the axis of the incident cone of light: any slight deviation from this condition displaces the focus of the radiations.

When working with long columns, it is advisable to check the consistency of deflections at definite settings of the drum, and should these prove satisfactory — as has been the case in our experiments — then the instrument is refocussed for maximum deflection at the given range.

As an indication of the consistency of both the batteries and the lamp in taking an air curve at stages of 0.1 mu from .7 to .8 mu, and returning from .8 to .7 mu the final deflection was 21.53 cms at .7 mu, whereas the initial deflection was 21.55 cms. Similarly, in returning from .8 mu, where the deflection was 36.45 cms at .01 mu intervals to .95. where the deflection was 59.32, and returning to .8 mu in similar stages, the deflection was 36.5 cms. It will be observed that the variation, taking into consideration the accuracy of the setting of the drum and reading the scale, is negligible.

In other cases a similar cell filled with carbon tetra chloride, which shows no absorption in this region, has been used to obtain the air curve.

The substances used for the investigation were of the general formula, $CH_3(CH_2)_nCOOH$, beginning with acetic acid and ending with stearic acid; one unsaturated fatty acid, i.e. oleic acid, and also formic acid were used.

Several samples of formic acid were investigated in order to find whether the carboxyl group had any characteristic properties. In all the samples supplied the transmission curves showed that this substance becomes highly opaque beyond 1.5 mu.

The graphs Fig. 3, which represent the transmission curves of a guaranteed chemically pure, and water-free(?) formic acid, show that there is a slight absorption at 1.05 mu and a shallow sharp band

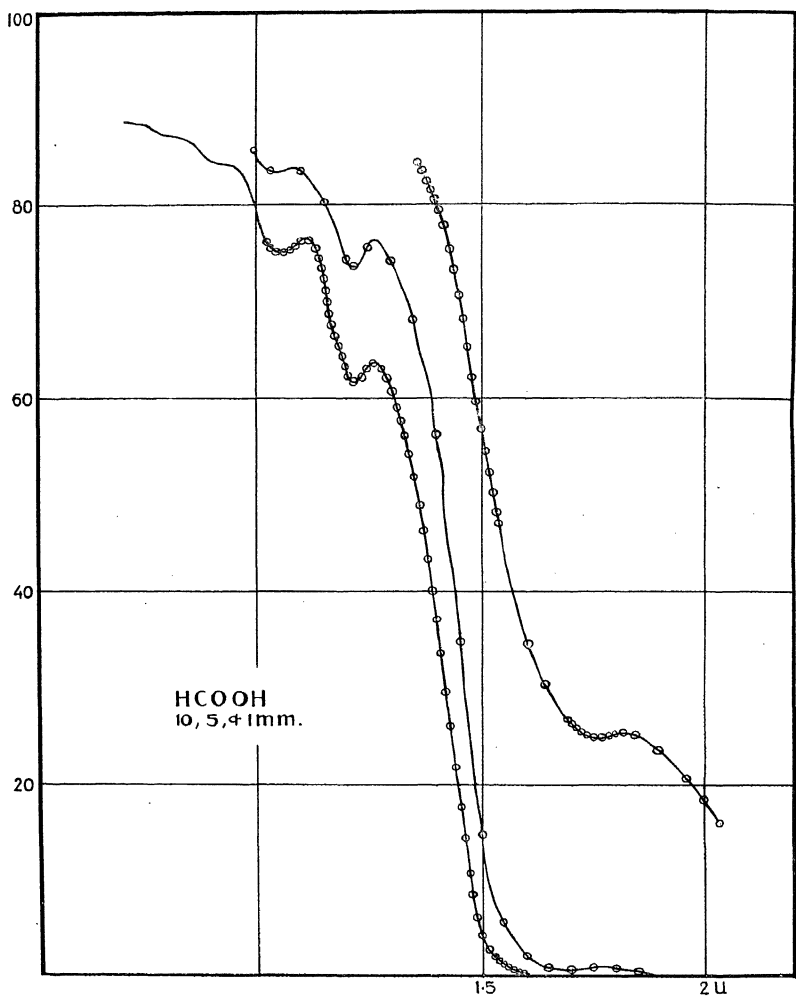



Fig. 3.

at 1.21 mu. In very thin layers there is a broad flat band at 1.76 mu. Between 1.4 and 1.5 mu there is a straight line drop. In the case of water-free acetic acid, there are three distinct bands, viz. at 1.175,

1.43, and at 1.715. The graphs Fig. 4, for butyric acid, caprvllic and palmitic acids are shown. In order not to complicate the figure the graph for proprionic acid has been omitted. If one can rely on the freedom of these substances from contamination by water, the

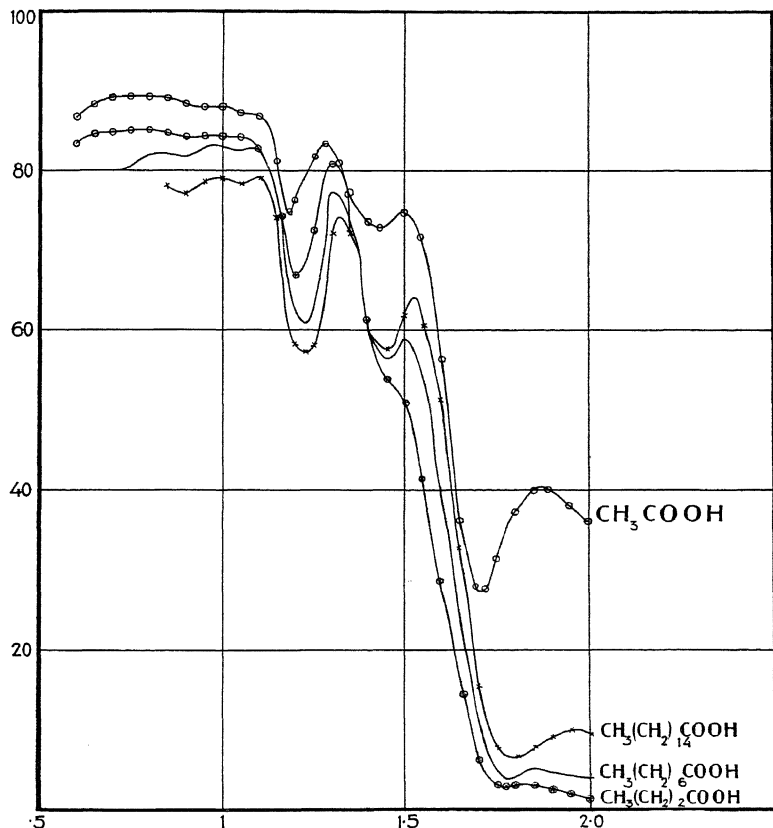



Fig. 4.

conclusion would be that the addition of CH_2 groups increases the transmission of these substances beyond the band occurring at 1.78.

In the case of $n = 1$, the graph shows only a slight change in tangency between 1.4 and 1.5 mu. In the case $n = 2$, this is clearly

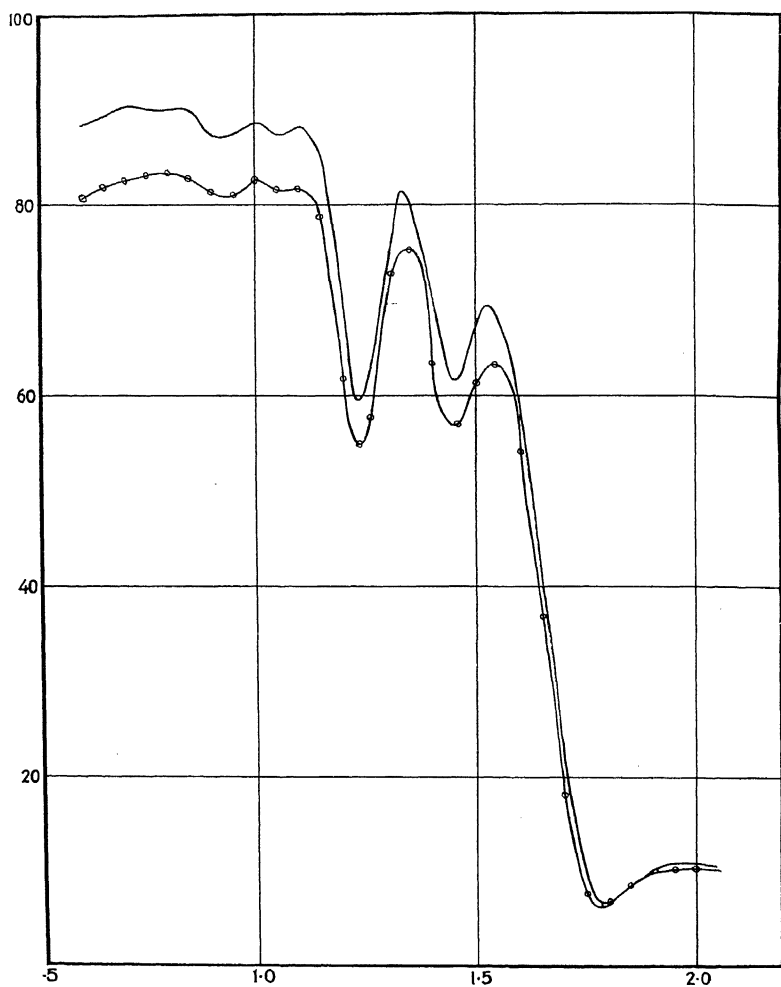



Fig. 5.

seen in the lower graph in Fig. 4. When $n = 6$, this band is clearly developed, and where $n = 14$, it is quite conspicuous.

With the increase of n, the band at 1.2 is slightly displaced to the longer wave length end.

der Waals energy the writer called Van der Waals' spectral terms (5). By means of the Van der Waals terms we were able to show a close relationship between a number of apparently different bandsystems. Thus the series *B*, *C*, *d*, *D*, *f*, *F* were found to be closely related to the ε-system.

After this general outlook on the development in this field of research, we shall consider some cases where the influence of Van der Waals forces may be subject to a quantitative estimate.

§ 2. *The ε-system.* In pure solid nitrogen we observe a single series η equal to the principal vibrational series of the ε-system ($n' = 0$, $n'' = n$), further a number of series originally called the *B*-system and which appears to be a displaced form of ε-series as they appear in mixtures with inert gases.

Approximately:

$$B(n_1, n_2) = \varepsilon(n_1 n_2) - 37 \text{ cm}^{-1} \ (n_1 = 1, 2 \text{ and } 3).$$

The relative displacement is an effect of Van der Waals forces either due to change of quantnumber of the molecular vibrations (Van der Waals terms) or due to a change of electronic energy caused by Van der Waals forces.

A doublet series *D* (McLennan (1, 2) calles it *B*) is also attached to the ε-system in a similar way.

The ε-system is best developed in solid argon containing a few percent nitrogen. Most bands are doublets with sharp edges towards short waves. More than a hundred doublets have been observed. The number of vibrational states is 7 for the upper and 22 for the lower electronic level.

The wavelength values of the ε-system in argon have been determined by means of spectrograms with considerable dispersion. Recently the whole ε-bandsystem has been remeasured by the writer and Mr. S. Stensholt (8) from spectrograms taken with a grating spectrograph.

From our most accurate wavelength values we find the following term formula for the ε-system:

$$\nu_I = \frac{1}{\lambda_{vac}} = a_I + T'(n_1) - T''(n_2)$$

$$T'(n_1) = 1444{,}6\, n_1 - 13{,}7\, n_1^2 \quad (A \text{ level})$$

$$T''(n_2) = 2344{,}2\, n_2 - 14{,}6\, n_2^2 \quad (\chi \text{ level}) \qquad (1)$$

$$a_I = 49617{,}5$$

ÜBER ATOMGEWICHT, KERNMOMENT UND SPEKTRUM DES PROTAKTINIUMS

von H. SCHÜLER und H. GOLLNOW, Potsdam

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam)

Nachdem es O. Hahn [1]) und seinen Mitarbeitern gelungen war, ein sehr reines Protaktiniumpräparat herzustellen, war auch die Möglichkeit gegeben, den Versuch einer Hyperfeinstrukturuntersuchung des Protaktiniums durchzuführen. Ein Versuch dieser Art schien deswegen besonderes Interesse zu haben, weil das Atomgewicht des Protaktiniums bisher noch nicht bekannt und damit auch die Lage der Aktiniumzerfallsreihe noch nicht gesichert war. Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Hahn, der uns einmal 5 mg und ein zweites Mal 3 mg von seinem Präparate zur Verfügung stellte, haben wir diese Frage lösen können [2]).

Vorbedingung für die Durchführung der Untersuchung war eine Lichtquelle, die es ermöglichte, diese geringen Mengen längere Zeit mit hoher Lichtstärke zum Leuchten anzuregen und das Präparat möglichst vollständig wiederzugewinnen. Die Konstruktion einer solchen Lichtquelle ist gelungen [3]).

Resultate. I. Unsere Hyperfeinstrukturaufnahmen im Gebiet λ 6500—4000 mit Fabry-Perot-Etalon zeigen, dass Pa eine Hyperfeinstruktur besitzt. Da bisher nur bei ungeraden Isotopen, niemals dagegen bei geraden Isotopen, eine Hyperfeinstruktur beobachtet wurde [4]), und da andererseits Pa ein Element mit ungerader Ordnungszahl ist, so muss der Pa-Kern ein unpaariges Proton besitzen. Die Möglichkeit, dass sich im Pa-Kern ein unpaariges Proton

1) Vgl. G. Graue und H. Käding, Naturwiss. 22, 386, 1934.

2) Vgl. die vorläufige Mitteilung Naturwiss. 22, 511, 1934.

3) Siehe H. Schüler u. H. Gollnow, Zs. f. Phys. 93, 611, 1935.

4) Siehe H. Kallmann u. H. Schüler, Ergebnisse der exakten Naturwiss. Bd. XI, 134, 1932.

und ein unpaariges Neutron befinden könnten, die zur beobachteten Aufspaltung Veranlassung geben, ist auszuschliessen, weil in diesem Falle in Analogie zu Stickstoff ein ganzzahliges Kernmoment zu erwarten wäre, was jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nicht zutrifft. Damit ist bereits ausgeschlossen, dass Pa das gerade Atomgewicht (Massenzahl) 230 hat. Da nun Pa durch sechsmaligen α-Zerfall in Blei umgewandelt wird, so muss auch das radioaktive Endprodukt eine ungerade Massenzahl besitzen. Von radioaktiven Bleiarten sind nun Pb^{206}, Pb^{207} und Pb^{208} bekannt. Es kann also nur Pb^{207}, wie man bereits vermutet hat, als Endprodukt der Aktiniumzerfallsreihe in Frage kommen. Damit ist das Atomgewicht (Massenzahl) des Pa zu 231 $(207 + 6 \cdot 4)$ bestimmt [1]).

II. Es mag zuerst verwunderlich erscheinen, dass man von einem Element, von dem nicht nur die Spektralterme, sondern sogar das

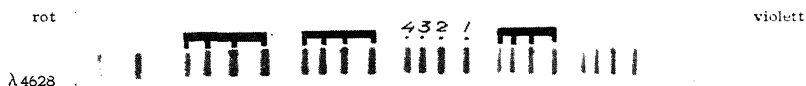



Fig. 1

gesamte Spektrum unbekannt ist, das mechanische Kernmoment bestimmen kann. Aber einerseits gibt die Tatsache, dass Material von einem sehr reinen Präparat zur Verfügung stand, und der Umstand, dass alle Aufspaltungsbilder einander sehr ähnlich sind, die Gewissheit, dass es sich wirklich um Pa-Linien handelt. Andererseits zeigen auch schon zahlreiche frühere Untersuchungen, dass man, ohne den J-Wert des Atomäusseren zu kennen, auf das mechanische Kernmoment I schliessen kann. Die meisten Bilder der Pa-Linien zeigen vier Komponenten, die mit enger werdenden Abständen nach fallenden Intensitäten geordnet sind. Eins von diesen typischen Auf-

1) Mit der Festlegung der Aktiniumreihe gewinnt auch die Frage nach dem Zusammenhang der Aktiniumreihe mit der Uran-Radium-Reihe erneut an Interesse. Man sollte jetzt vermuten, dass die Aktiniumreihe von einem ungeraden Uranisotop ausgeht. Wir haben deshalb Uranlinien auf schwache Hyperfeinstrukturkomponenten untersucht, aber bisher keinen sicheren Anhaltspunkt für ein ungerades Uranisotop finden können. Die Untersuchungen sind deswegen so schwierig, weil das ungerade Isotop höchstens 2 [illegible] % des geraden Uranisotops 238 betragen kann, und weil diese schwache Intensität sich noch auf die verschiedenen Komponenten des Aufspaltungsbildes verteilt. Hierzu kommt noch, dass Uran ein äusserst linienreiches Spektrum besitzt, sodass eine Unterscheidung zwischen Hyperfeinstrukturkomponenten und gewöhnlichen schwachen Uranlinien sehr erschwert wird.

spaltungsbildern ist in Fig. 1 wiedergegeben. Es handelt sich um die Linie λ 4628, die mit einem Etalon-Abstand von 5 mm aufgenommen ist.

Solche Bilder bekommt man immer dann, wenn von den beiden Termen einer Linie der eine Term überhaupt nicht oder nur sehr

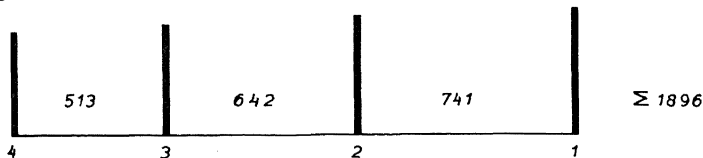
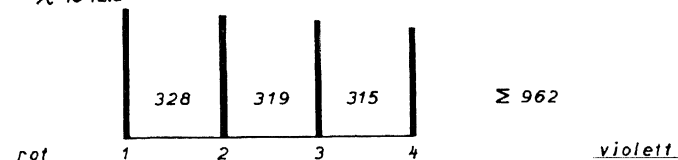
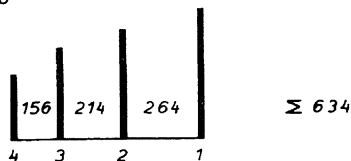



Fig. 2

wenig aufspaltet. Man hat dann im wesentlichen in jeder Linie das Aufspaltungsbild eines Termes vor sich und kann aus der Zahl der Komponenten unmittelbar die Einstellungsmöglichkeiten des I-Vektors gegen den J-Vektor oder des J-Vektors gegen den I-Vektor, je nachdem der I- oder der J-Vektor der kleinere ist, ablesen. Da nun die Einstellungsmöglichkeiten eines Vektors x gegen einen Vektor $\geqq x$ gleich $(2x + 1)$ sind, so ergibt sich aus der Tatsache, dass immer

vier Komponenten beobachtet werden, für x der Wert 3/2. Da bei den zahlreichen beobachteten Linien des Pa- es sind im ganzen 77 Linien mit 4 Komponenten beobachtet — der I-Wert immer der gleiche sein muss, während die J-Werte sicher verschieden sind, so folgt daraus unmittelbar, dass sich der Wert $x = 3/2$ nur auf das Kernmoment beziehen kann. Damit in Übereinstimmung ist auch die Tatsache, dass sich die Intervallverhältnisse bei den verschiedenen Linien ändern, was der Fall sein muss, wenn es sich um die Intervallverhältnisse von Termen mit verschiedenen J-Werten handelt. In Figur 2 sind die Strukturbilder einiger Linien mit verschiedenen Aufspaltungen und verschiedenen Intervallverhältnissen wiedergegeben.

Über die Grösse des magnetischen Momentes lässt sich etwa folgendes aussagen. Da Linien beobachtet sind, die eine Gesamtaufspaltung über 1 cm^{-1} haben, so kann das magnetische Moment des Pa nicht sehr klein sein, d.h. das magnetische Moment des unpaarigen Protons wird nicht so weit durch magnetische Momente von Bahnumläufen kompensiert, wie es bei Tu, Y, Rh, K, Ag und Au der Fall ist [1]).

III. Da das Pa-Spektrum noch unbekannt ist, scheint es nicht überflüssig, die Wellenlängen einiger von uns beobachteten Pa-Linien in der nachfolgenden Tabelle anzugeben. Es handelt sich dabei um dasjenige Pa-Spektrum, welches in einer Glimmentladung mit Argon als Trägergas angeregt wird. Von den ausserordentlich zahlreichen Linien sind nur diejenigen wiedergegeben, bei denen wir gleichzeitig das typische Aufspaltungsbild beobachtet haben. Die Wellenlängen der Pa-Linien sind in der Hauptsache gegen Argonlinien, zum kleineren Teil gegen Eisenlinien bestimmt worden. Das Spektrum ist mit dem Z e i s s'schen Prismen-Vorzerlegungsapparat aufgenommen, dessen Dispersion in unserem Beobachtungsgebiet die Bestimmung der Wellenlängen nur auf Zehntel-Angström gestattet. Die in der Tabelle gegebenen Zahlen sollen nur eine erste Orientierung im Pa-Spektrum darstellen.

Wir möchten diese Arbeit nicht abschliessen, ohne darauf hinzuweisen, dass die Deutung von Hyperfeinstrukturen nicht möglich wäre, wenn nicht der ganze atomphysikalische Begriffskomplex zur Verfügung stände, der sich bei der Deutung von Z e e m a n s fundamentaler Entdeckung, dem Z e e m a n effekt, entwickelt hat.

1) H. S c h ü l e r u. T h. S c h m i d t, Naturwiss. 22, 838, 1934.

TABELLE

Int. A.—E.	Intensität	Int. A.—E.	Intensität	Int. A.—E.	Intensität
3981.9	3	4586.7	2	5180.6	2
3988.4	1	4592.5	3.5	5203.9	3
4056.3	9	4601.5	6	5216.6	5
4070.6	5	4612.7	3.5	5310.8	5
4088.0	2	4615.8	3	5564.2	1
4091.0	5	4628.0	9	5605.2	1
4097.3	5	4633.3	3	5617.9	2
4102.3	4	4642.8	4	5654.5	1
4129.2	3	4673.9	4	5658.9	2
4138.7	2	4693.3	3.5	5665.4	1
4160.2	4.5	4721.5	3	5682.3	1.5
4199.3	3.5	4728.9	3	5736.2	2
4204.6	4	4772.2	1.5	5754.7	1
4211.0	2	4779.9	0.5	5757.4	1
4231.1	2	4791.5	2.5	5834.3	1
4233.9	3	4795.4	3	5874.5	2
4291.4	7	4820.3	4.5	5893.5	1.5
4329.2	4	4837.2	2.5	5928.9	2
4387.3	5	4851.3	3	5941.4	2
4392.2	3	4861.4	3	5970.2	3
4404.9	4	4885.3	1	6083.6	1.5
4422.6	3.5	4929.9	2	6123.2	2
4509.3	2	4948.0	1.5	6216.2	5
4524.7	7	4958.3	1.5	6358.0	1.5
4530.6	7	4980.0	2	6379.3	5
4556.7	2	5052.2	2		

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Eingegangen: 25 Feb. 1935

THE INFLUENCE OF VAN DER WAALS FORCES ON ON THE ENERGY STATES OF MOLECULES AS REVEALED BY THE LUMINESCENCE FROM SOLIDIFIED GASES

by L. VEGARD, Oslo

Physical Institute, University, Oslo

1. *Introduction.* The line- and bandspectra usually dealt with are obtained from gaseous systems, where the emitting centres are so widely separated from each other and from other atoms or molecules that the potential energy of the emitting corpuscles relative to the surrounding particles may be approximately disregarded.

From the broadening of spectral lines with increase of the gas presusre, we know that the energy levels of the emitting atoms are slightly influenced by the collisions with and proximity of other atoms. As shown by J. Holtsmark (9) at any rate a part of this broadening of spectral lines with pressure can be explained by means of the Stark effect, according to which the spectral terms of the atom are split up when the emission takes place in the strong field existing in the close proximity of another atom. If the atoms have a magnetic moment there may also be a broadening due to Zeeman effect; but as far as I know the magnitude of this effect has not been theoretically worked out.

If we could produce line- or bandspectra from matter in a very condensed form e.g. from gas under very high pressure, and from matter in the liquid or solid state, the energy levels of the emitting centres might be considerably influenced by the surrounding matter.

The energy or forces, which determine the mutual attraction of centres in condensed systems, were introduced by Van der Waals in his well known equation of state. Without entering into further discussion as to the nature of these forces in the various types of liquid and solid systems, we will shortly refer to them as Van der Waals forces.

Through the work on the auroral spectrum and its interpretation, the writer was led to study the luminescence produced, when solidified gases were bombarded with electric rays. The first experiments in this direction carried out at the Camerlingh-Onnes Laboratory of Leiden led to the discovery (1, 2) that solid nitrogen at the temperature of liquid hydrogen or liquid helium is brought to emit a brilliant luminescence through bombardment with electric rays.

This luminescent power was found to be attached to the α-form of solid nitrogen, which is stable below 35,5°K, while the β-form existing above this temperature shows practically no luminescence. This different behaviour of the two modifications of solid nitrogen was explained from the fact that in the β-form the molecules were rotating while in the α-form the molecular axis were fixed in the lattice (7).

In the visible part the spectrum of solid α-nitrogen was dominated by some diffuse bands, called N_1, N_2, N_3, N_4 and in certain cases fairly strong bands appeared in the blue and violet.

The strong green auroral line (5577) was found to fall in the region covered by the band N_1 and also the bands N_2, N_3 and N_4 nearly coinsided with bands in the auroral spectrum.

The fact that the N_1 band is quite broad, while the auroral line is very sharp, did not seriously effect the interpretation; for the broadness of N_1 might be due to the influence of Van der Waals forces, when the emitting centres exist in a condensed system.

Following this idea I was led to examine the luminescence, when solid nitrogen was mixed with inert gases, for when minute crystals of nitrogen were bombarded in a layer of a solidified inert gas, it was to be expected that the influence of the Van der Waals forces should be considerably reduced.

This anticipation was also confirmed in a most marked way by the experiments. By decreasing concentrations of nitrogen the N_1 band became much sharper, and at the same time the position of the maximum changed. We shall return to these transformation effects later. In this connection we may nearly mention the fact that the N_1-band in solid neon containing traces of nitrogen took the form of a diffuse line with a wavelength 5577, which within the limit of error is equal to that of the auroral line. Recent measurements of the auroral line with an interferometer method (11) have shown that this

line coincide with the OI line ($^1D_2$—$^1S_0$) discovered by M c L e n-n a n.

One of these coincidences seems to be accidental, unless in some way the N_1 band should be related to the OI-line ($^1D_2$—$^1S_0$) and due to traces of oyxgen present in the nitrogen layer.

Apart from the question as to the relation between the auroral light and the luninescence of solid nitrogen, the experiments with solid mixtures of nitrogen with inert gases led to the discovery of a large variety of bandspectra of a type not previously observed.

Up to the persent we have observed the following new series and series-system α, β, δ, ε, ϑ, χ, ψ, $\varkappa$, π, ζ and A, B, C, D, d, f, F. In addition we have measured a large number of new lines and bands not yet classified into bands.

The band-systems, their termformulae and the conditions under which they were observed have been dealt with in a number of papers (2, 3, 4 and 5). Most of the bands are due to nitrogen, a few may possibly be new bands typical for (NO) molecules.

The interpretation of these bands and band-systems lead to the introduction in the nitrogen molecule of a number of electronic levels not previously found from gas-bands. The position of these new levels relative to the normal state or to the levels known from the bands of gaseous nitrogen is in most cases quite uncertain allthough some arrangements have been proposed (5, 6), but in one important case — that of the ε-system — the electronic states have been perfectly fixed.

Some years ago the writer was able to show that the bottom electronic level of the ε-system was identical with the normal state of the nitrogen molecule (5) and that the upper state was identical with the A = (or $^3\Sigma$) level, which forms the bottom state of the 1st positive group (6, 7). The resulting level system of N_2 is shown in Fig. 1.

This result involved a large change regarding the absolute energy (height) previously accepted for these levels, and as the vibrational terms for these levels were known for the gaseous state through the analysis of the L y m a n and the B i r g-H o p f i e l d bands and from those of the 1st positive group, it was possible to find how the vibrational frequencies were changed by the V a n d e r W a a l s forces in the solid state. The ε-system corresponds to a forbidden electronic transition between the metastable A-state and the bottom level x.

At the time when the ε-system was discovered and interpreted no corresponding system was known for nitrogen in the gaseous state. Recently, however, J. Kaplan (10) has succeeded in producing some of the ε-bands in gaseous nitrogen.

From his data we can find a term-formula for the ε-system in the gaseous state which also includes the energy involved in the electronic transition. In this way we are able to find whether and to what extent the electronic levels may be influenced by Van der Waals forces.

From our investigations of the ε-system in various solidified gases,

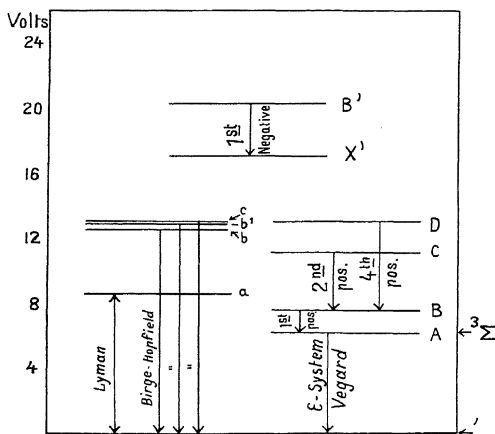



Fig. 1.

we can determine how far these gases are able to influence the electronic and vibrational terms.

In the spectra of solidified gases each band is usually split up into several components. The separation is by far too large to be due to rotational terms, which are excluded also for that reason that the bands are emitted from the solid state of nitrogen where the molecules have no rotation. The multiple structure was explained by the writer (5) as due to vibrations carried out by the molecular elements in the crystal lattice, in other words vibrations due to Van der Waals forces.

The corresponding spectral terms due to quantisation of the Van

der Waals energy the writer called Van der Waals' spectral terms (5). By means of the Van der Waals terms we were able to show a close relationship between a number of apparently different bandsystems. Thus the series *B*, *C*, *d*, *D*, *f*, *F* were found to be closely related to the ε-system.

After this general outlook on the development in this field of research, we shall consider some cases where the influence of Van der Waals forces may be subject to a quantitative estimate.

§ 2. *The ε-system.* In pure solid nitrogen we observe a single series η equal to the principal vibrational series of the ε-system ($n' = 0$, $n'' = n$), further a number of series originally called the B-system and which appears to be a displaced form of ε-series as they appear in mixtures with inert gases.

Approximately:

$$B(n_1, n_2) = \varepsilon(n_1 n_2) - 37 \text{ cm}^{-1} \ (n_1 = 1, 2 \text{ and } 3).$$

The relative displacement is an effect of Van der Waals forces either due to change of quantnumber of the molecular vibrations (Van der Waals terms) or due to a change of electronic energy caused by Van der Waals forces.

A doublet series D (McLennan (1, 2) calles it B) is also attached to the ε-system in a similar way.

The ε-system is best developed in solid argon containing a few percent nitrogen. Most bands are doublets with sharp edges towards short waves. More than a hundred doublets have been observed. The number of vibrational states is 7 for the upper and 22 for the lower electronic level.

The wavelength values of the ε-system in argon have been determined by means of spectrograms with considerable dispersion. Recently the whole ε-bandsystem has been remeasured by the writer and Mr. S. Stensholt (8) from spectrograms taken with a grating spectrograph.

From our most accurate wavelength values we find the following term formula for the ε-system:

$$\nu_I = \frac{1}{\lambda_{vac}} = a_I + T'(n_1) - T''(n_2)$$

$$T'(n_1) = 1444{,}6\, n_1 - 13{,}7\, n_1^2 \qquad (A \text{ level})$$

$$T''(n_2) = 2344{,}2\, n_2 - 14{,}6\, n_2^2 \qquad (\chi \text{ level}) \qquad (1)$$

$$a_I = 49617{,}5$$

For the second component: $a_{II} = a_I - 43{,}5$.

The vibrational term of the (A) level derived from the first positive group is:

$$\tau'(n) = 1446{,}46n - 13{,}93\, n^2 \tag{2}$$

and for the x-state derived from the Lyman and Birge-Hopfields bands

$$\tau''(n) = 2345{,}16\, n - 14{,}445\, n^2 \tag{3}$$

The equations:

$$\begin{aligned} T'(n) &= \tau'(n) \\ T''(n) &= \tau'(n) \end{aligned} \tag{4}$$

hold approximately, but not exactly. The difference between the vibrational terms in the gaseous and solid state is larger than the error of measurements.

If we would try to satisfy our ε-values by a term formula where we use the vibrational terms $\tau'(n)$ and $\tau''(n)$ instead of T' and T'', we would get a marked discrepancy between observed and calculated frequencies.

TABEL I

Vibrational terms $bn - cn^2$ of N_2

Level	b	$b_g - b_s$	c	$c_g - c_s$
$A(^3\Sigma)$level solid	1444,6	+ 1,9 cm^{-1}	13,7	+0,2
gas	1446,5		13,9	
$X(^1\Sigma)$level solid	2344,2	+ 1,0 cm^{-1}	14,6	—0,2
gas	2345,2		14,4	

The differences, as given in Table I, between the vibrational terms of the (A) and (x) state *for solid and gaseous systems are real and due to the influence of Van der Waal forces.*

Solid neon containing traces of nitrogen gives also the ε-system with large intensity, but in this case the principal series (o, n_2) appears with dominating intensity, and each band of this series is split up into a considerable number of components, in some cases as many as 6. The multiplicity is due to Van der Waals vibrabrational terms. The bands in neon mixtures can be accounted for by the same atomic vibrational terms T' and T'' as found in the case of argon, but we have to use another value for the quantity (a) which determine the energy involved in the electronic transition.

The value found for the quantity a depends on the way we determine the quant numbers of the V a n d e r W a a l s terms. From considerations delt with in previous papers (4, 8) we find for neon:

$$a_{Ne} = 49641 \text{ cm}^{-1}$$

An other possible interpretation of the multiplicity gives the value:

$$a_{Ne} = 49716 \text{ cm}^{-1}$$

The ε-system has also been observed and measured from solid krypton containing small quantities of nitrogen. The bands show no multiple structure.

Also in this case the atomic vibrational terms were found to be the same as those found for argon mixtures. The quantity (a) is found to be:

$$a_{Kr} = 49543,9 \text{ cm}^{-1}$$

The frequencies of the ε-bands which K a p l a n recently observed in gaseous nitrogen can be expressed by the equation.

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{vac}} = 49763,1 + \tau'(n) - \tau''(n) \quad (5)$$

We notice that the (a)-value for gaseous nitrogen is considerably larger than those found for nitrogen in the solid state. The difference is largest for krypton (230,5 cm^{-1}) and smallest in the case of neon (133 cm^{-1}).

From the quantum theory of band spectra (5) we can from the term formula determine the true change of energy (experssed as frequency ν_e or in electron volt E_e) involved in the electronic transition from the (A) to the (x)-level. The values of (a), (ν_e) and (E_e) are given in Table 2 and illustrated by Fig. 2. N is the atomic number of the layer in which N_2 is imbedded.

TABEL II

State of nitrogen	N	a	νe	$\Delta \nu e$	Ee
Gaseous	0	49763,1	50212.9		6,194
Solid in neon	10	49641	50092,0	120,9	6,179
Solid in argon	18	49617,5	50068,1	23,9	6,176
Solid in krypton	36	49543,9	49994,5	73,6	6,167

The results show that the energy of the electronic states are very considerably changed when the molecules are closely packed to other

atoms or molecules. We may also express the result by saying that *the energy of electronic levels* to a very marked degree *is influenced by Van der Waals forces which bind the molecules (or atoms in the case of inert gases) together in the solid state.*

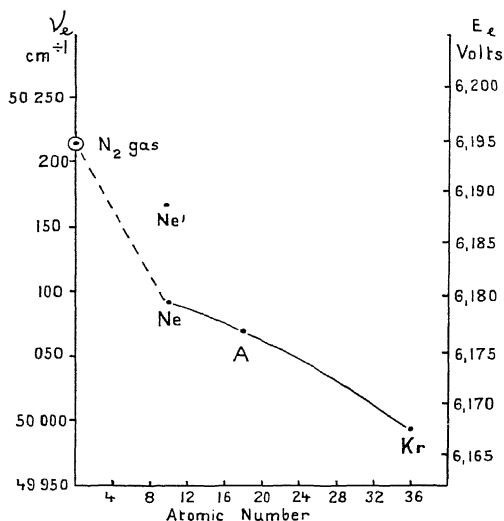



Fig. 2.

Even the atoms of a solidified inert gas may produce a considerable change of the energy of the electronic states of the nitrogen molecule, and the influence of the inert gas increases with increasing atomic number.

§ 3. *The broadening og bands and lines.* In the solid state the emitting centres come very close to the neighbouring atoms or molecules, and in this case we observe the influence of Van der Waals forces under the most extreme conditions. We must, however, obtain the same effects when light is emitted from a gaseous source under very high pressure. In this case the influence of Van der Waals forces on the various emitting centres will vary within wide limits from practically no influence to a maximum. In this case we should get a broadening of each band, and if Van der Waals forces have a similar effect on the electronic energy

states of atoms, we should get a broadening of atomic lines due to these influences.

We have seen that in the case of the ε-system the Van der Waals forces produce a *diminution* of the electronic energy which means a diminution of frequency and an increase of wavelength. The Van der Waals forces should produce a continuous broadening (striation) *towards longer waves*. In fact this is a most typical feature of the ε-bands emitted from the solid state.

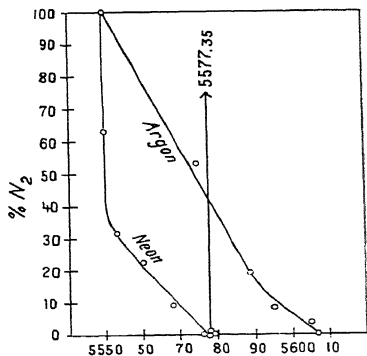
§ 4. *The Transformation of the N_1-band.* In pure nitrogen the N_1-band is broad and consists of three maxima. Soon after the discovery of this band the writer showed, that in solid mixtures of nitrogen and argon the weak maxima gradually disappeared with increasing argon concentration, and at the same time the principal maximum became sharper and moved towards larger wavelengths.

In solid mixtures of nitrogen and neon a similar transformation took place, but here the position of the principal maximum remained practically unchanged until the nitrogen concentration was reduced below 30%. The motion of the principal N_1-maxima in (N_2 — A) and (N_2 — Ne) mixtures is shown in Fig. 3.

Fig. 3.

Already in the first papers (2) describing this transformation effect the writer took the view that the effect was due to the influence of the forces, which bind the molecules in the solid state. The more definite results now obtained from the study of the ε-system regarding the influence of the Van der Waals forces on the energy states in molecules, have confirmed this view.

The transformation effect (change of wavelength) increases with increasing atomic number of the inert gas.

In this case neon has practically no specific influence, but its effect consists merely in separating the nitrogen molecules from each other, and in that way reducing the effect of the Van der Waals

forces between the nitrogen molecules. This effect of separating the nitrogen molecules can first be noticed, when the N_2 concentration is so small that the system has the character of a solid neon layer in which solid N_2 particles are imbedded.

As the Van der Waals forces between nitrogen and neon has practically no influence on the wavelength, the limiting position at extremely small N^2-concentrations should be nearely identical with the position it would have in the gaseous state, and for this reason the writer found it legitimate to conclude, that the limiting line in Ne with wavelength 5577 was to be identified with the green auroral line (5577).

In the case of argon and still more in krypton the mutual energy between the N_2 molecules and the atoms of the inert gas produces a considerable change in the energy state of the N_2-molecule, and consequently only small quantities of these gases in the solid N_2-layer will produce a change of wavelength, and the total change of wavelength will be increased.

The wavelength of the principal maximum of N_1 in pure N_2 and in the inert gases containing traces of nitrogen is given in the second column of Table 3.

TABLE III

Wavelength and displacement of N_1-band		
System	Wavelength	Total displacement
Pure nitrogen	5553	
Neon + traces of N_2	5577	24 Å
Argon + ,, ,, ,,	5608	55 Å
Krypton + ,, ,, ,,	5627	74 Å

The effect of Van der Waals forces on the energy of the electronic state is essentially different from the Stark effect. It resembles more the transformation of the electronic states which takes place when atoms combine to form molecules. In both cases we have probably to do with an interchange of electrons between neighbouring atoms or molecules. In the case of Van der Waals forces the interchange is so small that the electronic states merely suffer a perturbation.

This view regarding the influence of Van der Waals forces also accounts for the fact that *the electronic energy states — both*

absolutely and relatively — are much more changed than the atomic vibrational terms.

LIST OF PAPERS

1. L. Vegard, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam V, XXVII, 1924. Comm. Phys. Lab. Leiden No. 168*d*. 1924.
2. L. Vegard, Comm. Phys. Lab. Leiden No. 175, 1925, Suppl. No. 59 to No. 181—192, No. 200, 205.
3. L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom, C. R. 180, p. 1084, 1925, Proc. Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam XXVIII p. 331, 1925, Comm. Phys. Lab. Leiden No. 173 *d* and 183.
4. L. Vegard and W. H. Keesom, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1927 and 1930. Comm. Phys. Lab. Leiden 186 and 205*b*.
5. L. Vegard, Ann. d. Phys. 6, 487, 1930.
6. L. Vegard, Zs. f. Phys. 75, 30, 1932.
7. L. Vegard, Zs. f. Phys. 79, 471, 1932.
8. L. Vegard and S. Stensholt, Det Norske Vid. Akad. Skr. I, 1935.
9. J. Holtsmark, Ann. d. Phys. 58, 577, 1919.
   J. Holtsmark, Phys. Zs. 25, 73, 1924.
10. J. Kaplan, Phys. Rev. 45, 671, 675 and 898, 1934.
11. L. Vegard and L. Harang, Nature, 1932. Geofys. Publ. XI, No. 1, 1934.
12. J. C. McLennan, H. J. C. Ireton and E. W. Samson, Proc. Roy. Soc. A, 120, 303, 1928.

Received: 28 Feb. 1935

A RAPID EXAMINATION OF THE ZEEMAN EFFECT BY MEANS OF AN INTERFERENTIAL COLLIMATOR

by T. MISHIMA and H. NAGAOKA, Tokyo

Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo

In ordinary practice of observing the Zeeman effect, the concave grating is mostly used, since the components are distinctly visible in strong fields, but the resolving power is generally inferior to the echelon grating, or Lummer-Gehrcke plate, or Fabry-Perot interferometer; moreover, the time of exposure is long compared with the interferometers. When the lines are close together, there is difficulty in distinguishing the components, especially with interferometers, as they are liable to be mixed together. Each interferometer has its merits and demerits, so that the choice is left to the requirement of the observer. Another great difficulty is encountered in photographing feeble components of weak spectral lines, when the separation is complex. To keep the magnetic field and temperature constant for many hours is another trouble, which is much felt while using the concave grating. These defects can, however, be remedied by shortening the duration of exposure. A simple arrangement for the above procedure consists in the use of the Fabry-Perot interferometer of a special construction.

For studying the structure of lines by means of a Fabry-Perot interferometer, a parallel beam of light is sent through half-silvered plane glass plates, and the fringes thus formed are focussed on the slit of a spectroscope, by which the lines are to be analyzed. There is, however, considerable loss if light by reflection and focussing. The arrangement can be simplified by using an achromatic plano-convex lens in the collimator of the spectroscope. The convex side is placed opposite the slit, and the plane side half-silvered. If the silvered face be brought opposite another half-silvered plane-parallel plate, by interposing an étalon between them, the system forms a

Fabry-Perot interferometer. It is encased and screwed to the collimator tube, so that the lens combines the double purpose of making the incident beam parallel and forming one of the reflecting face of an interferometer, which is fixed as a continuation of the collimator. The fringes formed by a source of light projected on the slit can be observed either by a prism or a plane grating, as in an ordinary spectroscope. Thus the image of the fringes reveals fine structure of lines from a given source of light. For ultra violet light, the system is made of a quartz lens and a plane-parallel plate of the same material. Such a combination may conveniently be named an interferential collimator [1]). There is considerable gain of light by using this arrangement, by eliminating auxiliary appliances.

For observing the Zeeman effect, the slit is illuminated by light coming from a source placed in a magnetic field, and analyzed as described above. For discriminating the parallel and the normal components, a Wollaston double-image prism is placed before the slit, such that one half of the rings formed by the interferometer gives the p-components and the other half the n-components. For determining complex separations, it is desirable to have two or three étalons, which can be suitably interchanged according to the mode of separation and in different fields. For each étalon, it is necessary to photograph the interference points in zero field and measure the separation referred to them. For strong lines, an exposure of a few seconds is sufficient to fix the interference points, and even for faint lines it requires a minute or two to obtain well-defined points, in the photographic sensitive parts of the spectrum. A single prism is sufficient to analyze the lines, if they are not closely packed. The magnetic field during such short interval can be kept constant, and its strength gauged by the separation of well-known lines as λ 6266 of neon, which is separated into normal triplet. As the dispersion of the spectroscope need not be specially high, a wide region of the spectrum can be surveyed on a single plate, and here lies the advantage of the interferential collimator.

An example of its use is shown by photograms, magnified 7-times, for the Zeeman effect of neon lines; they were obtained by means of a constant deviation spectroscope, with an objective of 30

1) Nagaoka Mishima, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Vol. 8, 21 1928.

cm. focal length, by changing the collimator as described above. The left half of the figures gives the parallel and the right half the normal

p- components mixed *n*-components.

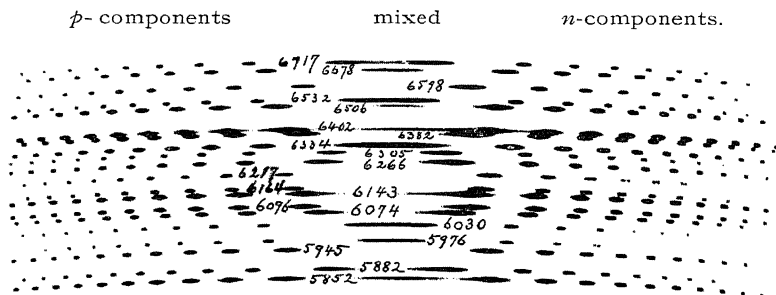



Fig. 1. Exp. 15 sec. H. 900 gauss.

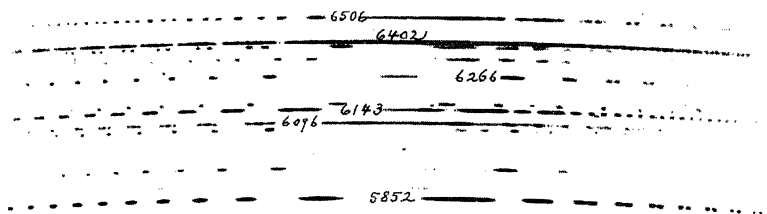



Fig. 2. Exp. 5 sec. H. 21300 gauss.

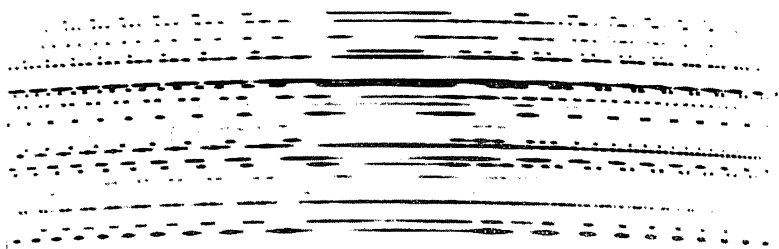



Fig. 3. Exp. 10 sec. H. 19400 gauss.

components, with a narrow strip between them where both are mixed Fig. 1 shows interference points formed by lines in the red and yellow

portions of the neon spectrum, by using an étalon 6.338 mm. long, with the neon tube between the poles of an electromagnet with no exciting current. As the residual field amounted to 900 gauss, n-components of some lines show minute separation, but p-components remain as dots. The photogram was obtained by an exposure of 15 sec.; for strong lines it was over-exposed. Fig. 2 is a photogram by 5 sec. exposure in H 23100 gauss; the triplet separation of 5852 and 6266 is evident at a glance, but it is after passing the third coincidence of the fringes. The five p-components of 6402 are quite clear, but some of the ten n-components are overlapped, as is evident from the intensity of dots. Fig. 3 shows the Zeeman effect of the same region in H 19400 gauss with an exposure of 10 sec. The components of the strong lines mentioned above are nearly all obliterated, but those of such weak lines as 6678, 6532, 6506, 6382, 6334, 6164, 6143, 6074, 5945, 5882, appear more distinctly, though there are partial overlappings, which can be judged from the intensity of dots. There are many points still to be studied in the Zeeman effect of neon lines in the blue and violet portions of the spectrum; and even in the red and yellow parts, some doubtful separations are to be studied, in spite of the investigations by Lohmann[1]), Takamine and Yamada[2]), Nagaoka[3]) and Back[4]).

As the exposure requires only a fraction of a minute, a large number of photograms in various fields and with different étalons can be taken in a few hours. It is, however, to be noticed that the silver coating, which is fit for the red portion, is no more suitable for the blue and the violet, so that it is necessary to change it, if good image is to be obtained. This is a drawback in using this kind of instrument.

For exact measurement of the Zeeman effect, plane gratings are preferable to prisms, since the interference points of a given line are arranged on a straight line, while with prisms they lie on a curve. The exposure is somewhat prolonged by using gratings.

In studying the Zeeman effect of lines of a given element, it is convenient to make a preliminary survey of the separations. As the

1) Lohmann, Halle, Diss., 1907.
2) Takamine a. Yamada, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, vol. 7, 277, 1914.
3) Nagaoka, Proc. Phys. Soc., London, vol. 28, 83, 1921.
4) Back, Ann. d. Phys., Bd. 76, 317, 1925.

resolving power of the Fabry-Perot interferometer is sufficiently great, there is little trouble in utilizing the interferential collimator for such purpose, as ascertaining Zeeman types in applying Preston's rule to determine spectral series.

Received: 1 Maart 1935

February 5, 1935.

AUTO-RESONANCE SPECTRUM OF IODINE

by MASAMICHI KIMURA and KIYOSHI TONOMURA

With 1 plate

It was shown by Y. Uchida and one of the present writers [1]) that the yellow red emission bands of sodium first studied by R. W. Wood and R. H. Galt [2]) are excited by the absorption of strong *D*-lines emitted by sodium atoms coexisting with its molecules in a discharge tube. We shall call the emission spectrum excited by such a process the Auto-resonance Spectrum. The condition for the existence of such a kind of resonance spectrum is that the molecule has a strong absorption band line just or almost in coincidence with a strong atomic emission line. Generally an atomic resonance line is one of strong lines emitted by the atom, and the auto-resonance spectrum is expected to take place in a longer wave-length region next to this atomic line, provided that the molecule has a strong absorption band line coinciding with it. Besides such an atomic resonance line, strong atomic lines are also capable of exciting such a spectrum when the molecule is able to absorb them.

The above condition for the existence of an auto-resonance spectrum is satisfied by potassium, and it was already shown by the present writer that the near infra-red emission band system of potassium is such an example [3]). Iodine gives an excellent example. Its strong arc lines are 2062.1, 1876.4, 1844.5, 1830.4, 1799.2, 1782.9 etc., and in these spectral regions, iodine has a strong absorption band system.

Ordinary resonance spectra corresponding to this absorption were already obtained by McLennan [4]), Oldenberg [5]), Hirschlaff [6]) and others, but owing to a smaller dispersion, fine structures remained to be unrevealed.

(1) M. Kimura and Y. Uchida, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. R[illegible] 119, 1932.
(2) R. W. Wood and R. H. Galt, Astrophys. J. 33, 72, 1911.
(3) Will soon be published in Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.
(4) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. (A) 88, 289, 1913; 91, 23, 1[illegible]
(5) O. Oldenberg, Zeits. Phys. 18, 1, 1923.
(6) E. Hirschlaff, Zeits. Phys. 75, 325, 1932.

The present writers obtained an auto-resonance spectrum of iodine excited by 1782.9, 1799.2, 1830.4, 1844.5, 1876.4 and 2062.1, simply by photographing the spectrum of electric discharges through iodine tube. It was found that the doublet systems excited by λ 1830 and λ 1844 contain more than ninety six terms, the longest resonance sequence ever found. The analysis of this spectrum will give a more complete knowledge about the vibrational levels of the normal iodine molecule just to the margin of dissociation, and consequently the more accurate value of its heat of dissociation may be obtained. The outline of the results is given below and full details will be published in a recent number of Scientific Papers of Institute of Physical and Chemical Research.

§ 1. *Auto-resonance Spectrum of Iodine.* The iodine tube used in this experiment was made of pyrex tube of internal diameter of about 3 cm. and of length about 50 cm., one end of which is connected to a quartz tube provided with a quartz window or closed with a fluorite plate. Two side tubes, each having a large iron electrode, and one side tube containing a certain amount of iodine were attached to the main tube. The latter tube was cooled with ice water, and the tube was evacuated by means of a large oil pump. The tube was then excited by means of a 3 KW. transformer giving 30000 volts in its secondary circuit. The end- on emission from this tube was analysed with a Hilger quartz spectrograph of E 1 type and also with a vacuum fluorite spectrograph constructed in this laboratory, more than 10 hours' exposure being required to obtain a fully exposed spectrogram on an olied Andresa plate. Copper sparks were impressed on the plate after the exposure to iodine.

Photographs given in *a, b, c, d, e* in Fig. 1, Pl. I are reproductions of plates taken with the quartz spectrograph, and these show the spectrum from the neighbourhood of λ 2050 down to λ 2370. Fig. 2 gives the one taken with the fluorite spectrograph showing the spectrum from λ 1780 to λ 2062.

A glance on the spectrograms will show that the spectrum contains a series of a simple doublet, and two series of apparent triplets. The component lines of a member of the doublet series have almost equal intensity, but in the case of apparent triplets, the middle component is the strongest and has the intensity almost equal to the sum of the two side components, its width being wider than the others. These

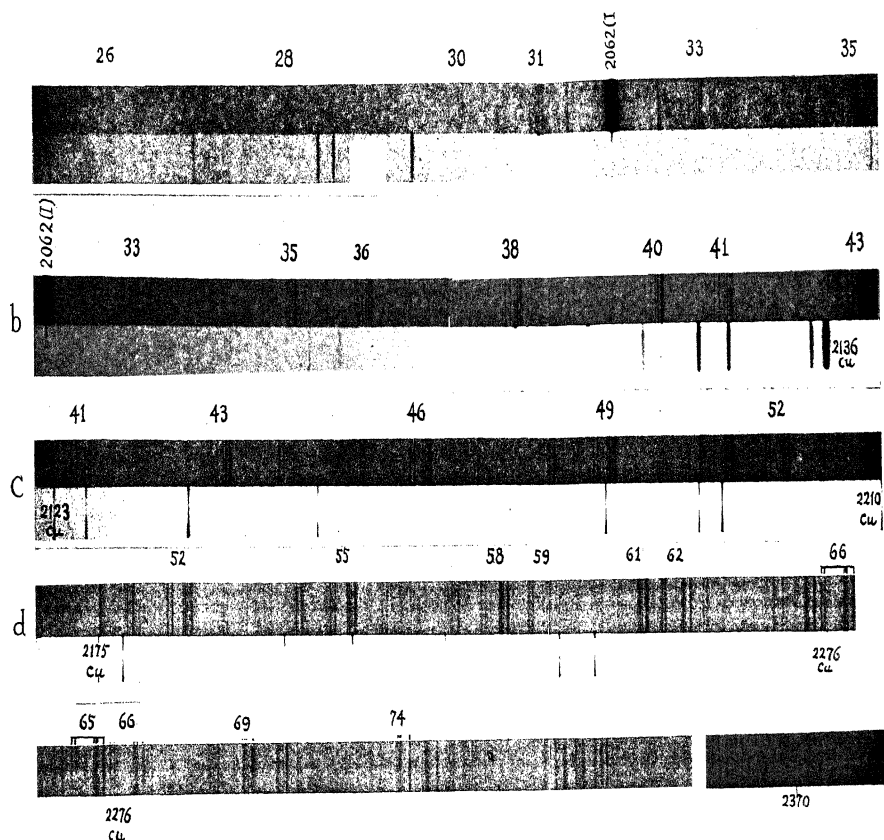



Fig. 1.

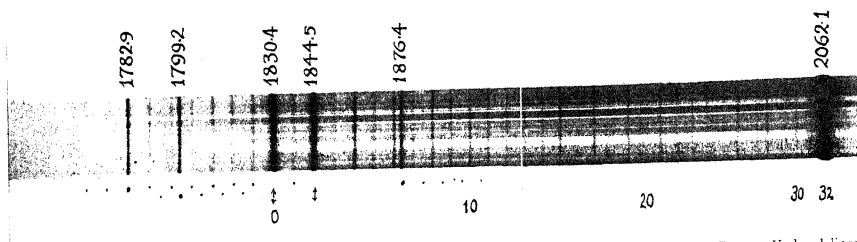



Fig. 2

suggest that these apparent triplets will not be genuine, but will be composed of two doublets, the shorter wave-length component of one doublet coinciding almost with the longer wave-length component of the other, thus giving an appearance of a triplet.

The fluorite spectrograph plate is insufficient to reveal the full structure of these doublets, but it shows the continuation of the series shown by the E 1 plate to the neighbourhood of λ 1830, and this may serve to the determination of the exciting line of the series. Besides this, the resonance series excited by the lines 1782.9, 1799.2 and 1876.4 may be recognized on this plate. The simple resonance series is now designated as the series I, the apparent wider triplet as the series II and III, and the apparent narrow triplet as the series IV and V. The wave-lengths and wave-numbers of the lines of these series measured on a plate taken with the quartz spectrograph E 1 are given in Table I together with the corresponding doublet separations and the separations between two successive members. The order of the resonance group can not be fixed until the exciting line of each series is known. But for the present it will be assumed that the resonance group to be expected in the neighbourhood of the line 1830 is of the zero order. Then the order of the group lying next to the iodine line at λ 2062 on its low frequency side is 33. With this numbering the simple doublet series may clearly be seen on the plate taken with the quartz spectrograph from 26 to 82 or more with missing (or very faint) orders at 29, 32, 34, 37, 42, 45, 48, 51, 54, 57, 60, 64, 68, 69, 70, 73, 74, 78, 79, 80, 81, 83, 86 etc. The resonance systems II and III are observed on the same plate from the group order 28 to 96 with missing (or very faint) members at 29, 32, 34, 37, 39, 42, 44, 45, 47, 50, 53, 56, 60, 63, 64, 67, 68, 71, 72, 73, 77, 78, 79, 84, 85, 86, 87, 88, 92 and more. The systems IV and V are generally fainter than the other series, but are detected from 33 to 96 or more with missing (or very faint) members almost at the same orders as those of the systems II and III. These will be seen in the Table I.

TABLE I

Wave-numbers of the auto-resonance series on iodine

v'	Doublet series I R(90), P(92)				Doublet series II and III R(46), P(48), R(50), P(52)				Doublet Series IV and V R(24), P(26), R, P.			
		ν	$\Delta\nu_{I}$	$\Delta\nu_v$ for R(j)		ν	$\Delta\nu_{II}$ $\Delta\nu_{III}$	$\Delta\nu_v$ for R(k)		ν	$\Delta\nu_{IV}$ $\Delta\nu_{V}$	$\nu\Delta_v$ for P(r+2)
	R	48680.67										
31			11.57									
	P	69.10										
32				356.87								
				2 × 178.44								
		48324.03			R	48307.91			R	—		
33			11.21		RP	01.62	6.29		RP	48290.43		
		12.82		326.17	Pd	294.85		325.60	P	—		
34				2 × 163.09				2 × 162.80				232.05
												2 × 161.03
35		47997.86				47982.31				(47968.61)		
			11.29			74.16	8.15	166.78	*	68.38		
		86.57		162.12	*	68.38	5.78			63.35		
		47835.74				47816.28						169.69
36			11.45	318.06		11.03	5.25			47802.35		
		24.29				04.63	6.40			798.69		
37				2 × 159.03				319.15				319.89
								2 × 159.58				2 × 159.95
		47517.68				47497.13			*	—		
38			11.08			91.25	5.88			47482.46		
		06.60		157.13	*	85.16	6.09			79.54		
39	f	47360.55	10.54					314.72				315.40
	f	50.01		155.88				2 × 157.36				2 × 157.70
		47204.69				47182.41			*	—		
40			10.91			76.61	4.80			47167.06		
		193.78		151.72	*	70.61	6.00	148.38		63.96		150.15
		47052.97				47034.03			*	—		
41			11.29			29.29	4.74			47016.91		
		41.68			*	23.09				12.93		
42				302.71				309.58				308.17
				2 × 151.36				2 × 154.79				2 × 154.09
		46750.26				47624 45			*	—		
43			11.18			18.77	5.68			46708.74		
		39.08		146.69	d*	12.60				05.02		
44		46603.57										
	f	592.50	11.07					442.55				439.81
45				293.66				3 × 147.55				3 × 146.60
				2 × 146.83								
		46309.91				46281.90	5.34			46267.35	2.14	
46			10.30	141.27		76.56	5.36			65.21	2.78	
		299.61				71.20				62.43		
47		46168.64						281.71				
		57.98	10.66					2 × 140.86				281.94
				272.55		46000.19	5.07			45986.23	2.96	2 × 140.97
48						95.12	6.14	135.26		83.27		
				2 × 136.28	f	88.98			f	—		
		45896.09				45864.93	5.25			45850.21	2.94	136.00
49			10.32			59.68	5.90			47.27	2.95	
		85.77		134.33		53.78				44.32		
50	f	45761.76						270.03				270.66
		51.39	10.37					2 × 135.01				2 × 135.33
				263.14		45594.90	5.19			45578.90	2.29	
51						89.71	5.41	131.24		76.61	3.12	131.95
				2 × 131.57		84.30				73.49		

f: faint, *: overlapped, u.r.: unresolved, ( ): uncertain, d: diffuse, P: P-branchline, R: R-branchline

TABLE I

Wave-numbers of the auto-resonance series on iodine

v'	Doublet series I R(90), P(92)			Doublet series II and III R(56), P(58), R(50), P(52)			Doublet Series IV and V R(24), P(26), R, P.		
	ν	$\Delta\nu_I$	$\Delta\nu_v$ for R(j)	ν	$\Delta\nu_{II}$ $\Delta\nu_{III}$	$\Delta\nu_v$ for R(k)	ν	$\Delta\nu_{IV}$ $\Delta\nu_V$	$\Delta\nu_v$ for P(r × 2)
52	45498.62			45463.66			45447.75	3.09	
		10.13		58.29	5.37		44.66	3.72	
	88.49		128.42	52.94	5.35		40'94		
53	f 45370.20	10.70				256.76			
	59.50					2 × 128.38			257.57
54			249.31	45206.90	5.31		45189.95	2.80	2 × 128.77
				f 01.59			87.09		
			2 × 124.66	195.87	5.72	124.95	f 84.03	3.06	124.71
55	45120.89			45081.95			45065.09		
	10.83	10.06		76.87	5.08		62.38	2.71	
			121.12	71.59	5.28	237.60	60.01	2.37	
56	44999.77								
	89.64	10.13				2 × 118.80			246.75
				44844.35					
57			235.12	f 39.73	4.62		u.r.{44818.63		
			2 × 117.56	34.70	5.03	122.56			116.43
	44764.65			44721.79					
58		10.02		16.99	4.80		u.r.{44702.20		
	54.63		113.56	11.39	5.60	113.93			
	44651.09			44607.47					
59		9.57		f 02.48	4.99				
	41.52			597.11	5.37				
			219.46			224.56			341.74
60			2 × 109.73			2 × 112.28			3 × 113.91
	44431.63			44383.30					
61		9.87		78.18	5.12		u.r.{44360.46		
	21.76		107.56	72.86	5.32	108.30			108.40
	44324.07			44275.00					
62		9.63		70.28	4.72		u.r.{44252.06		
	14.44		103.32	65.20	5.08				
	44220.75								
63	11.75	9.00				302.80			205.47
			195.71			3 × 100.93			2 × 102.73
64			2 × 97.86	43972.20			u.r. {44046.59		
	44025.06			d 67.74	4.46				100.11
65	15.76	9.30	92.28	63.52	4.22	95.14	u.r. {43946.48		
	43932.78			43877.06	4.62				94.06
66		8.68		72.44	4.62		u.r. {43852.42		
	24.10		91.89	67.82					
	43840.89					270.98			184.82
67	31.47	9.42				3 × 90.33			2 × 92.41
68							u.r. {43667.60		
			336.33	f 43606.08			43584.79		85.61
69				02.28	3.80		81.99		
			4 × 84.08	f 597.90	4.38	86.37	77.01		88.78
				43519.71	2.65				
70				17.06			u.r. {43493.21		
				10'82					
	43504.56								
71			78.79			315.75			
	43425.77								318.72
72	14.26	9.51				4 × 78.94			4 × 79.68
73			221.81						

f: faint, *: overlapped, u.r.: unresolved, ( ): uncertain, d: diffuse, P: P-branchline, R: R-branchline.

TABLE I

Wave-numbers of the auto-resonance series on iodine

v'	Doublets series I R(90), P(92)			Doublet series II and III R(46), P(48), R(50), P(52)			Doublet series IV and V R(24), P(26), R, P		
	ν	$\Delta\nu_{I}$	$\Delta\nu_v$ for R(j)	ν	$\Delta\nu_{II}$ $\Delta\nu_{III}$	$\Delta\nu_v$ for R(k)	ν	$\Delta\nu_{IV}$ $\Delta\nu_{V}$	$\Delta\nu_v$ for P(r + 2)
			3 × 93.94	* 43203.96	4.49				
74				199.47			u.r. {43174.49		
				95.74		74.74			74.83
	* 43203.96			43129.22					
75	? 195.74	8.23	(65.05)	27.74		67.97	u.r. {43099.66		
				20.66					68.07
	? 43138.91			43061.25					
76	29.22	9.69	(62.83)	56.78	4.49		u.r. {43031.59		
				53.83					(55.87)
77	43076.08								
	67.91	8.17					? {42975.72		
78									
79							u.r. {42847.70		55.01
80				u.r. {42822.95			u.r. {42792.69		
						57.89			51.40
81				u.r. {42765.06			u.r. {42741.29		
						46.78			
82	? 42813.03	5.68		u.r. {42718.28			? 42694.02		
	07.35					40.85	or 92.74		
83				u.r. {42679.98					
84	? 42728.68								
	—		(41.03)						
85	42687.65								
86									
87									
88							u.r. {42459.76		
									29.37
89				u.r. {42439.74			u.r. {42430.37		
						24.12			26.98
90				u.r. {42415.62			u.r. {42403.39		
						22.66			25.17
91				u.r. {42392.96			u.r. {42378.22		
						36.64			18.31
92							u.r. {42359.91		
						2 × 18.32			
									15.80
93				u.r. {42356.32			u.r. {42344.11		
						12.21	*		12.20
94				u.r. {42344.11			u.r. {42331.91		
				*					
						7.52			8.04
95				u.r. {42336.59			u.r. {42323.87		
						6.64			5.20
96				u.r. {42329.95			u.r. {42318.67		
96									
98									

f: faint, *: overlapped, u.r.: unresolved,): uncertain, d: diffuse, P: P-branchline, R: R-branchline.

Thus, in the region extending from 2050 to 2350 we have five doublet series. The doublet separations for the series I are practically represented by the following expression for the values of v' from 26 to 82

$$\Delta\nu_I = 13.6 - 0.065\, v' \qquad (1)$$

v' being an integer characterizing the order or the resonance group defined above. Similarly the doublet separations for the series II, III and VI are given by, for the observed range of v'

$$\Delta\nu_{II} = 7.1 - 0.035\, v', \qquad (2)$$

$$\Delta\nu_{III} = 7.6 - 0.038\, v', \qquad (3)$$

and

$$\Delta\nu_{II'} = 3.9 - 0.018\, v', \qquad (4)$$

that for $\Delta\nu_{I'}$ being omitted here as the data are insufficient. The theoretical expression for the doublet separations is

$$\Delta\nu = B_v\,(j+2)\,(j+3) - B_v j\,(j+1) = (B_0 - \alpha v)\,(4j+6),$$

provided that the rotational quantum number of the upper state molecule for the emission of one of these resonance spectra is $j+1$. In this expression v is the vibrational quantum number of the lower state corresponding to a selected pair of a doublet system, and this may differ from v' in the experimental expressions by a few unit. But without determining this difference we may safely equate the numerical coefficient of v' with $\alpha(4j+6)$, and from this j is determined if α is known. But when the known value α [1]) 0.00012 cm.$^{-1}$ is used, we obtain the value of $(4j+6)$, which multiplied by $(B_0 - \alpha v)$ gives the calculated value of $\Delta\nu$ for a given v.

The difference between thus calculated one and that obtained from (1) gives the difference of v and v' which becomes too large to be consistent with the observations. To avoide this, we rejected the value $\alpha = 0.00012$ and determined its value from the above data. Using B_0 [1]) $= 0.0373$ and the relation (1), we obtain

$$\alpha = 1.78 \times 10^{-4} \,(1 - \quad 210$$

and since $v - v'$ is the number of anti-Stokes term, and is a small quantity, we may practically take

$$\alpha = 0.000178\ \text{cm}^{-1}.$$

1) See W. Jevons, Report on Band-Spectra.

Similarly we get $\alpha = 0.000184$, 0.000186 and 0.000174 from (2), (3) and (4) respectively. The mean of these values is

$$\alpha = 0.000180 \text{ cm}^{-1} \tag{5}$$

With this new value of α, $4j + 6 = 0.065/0.00018 \doteqdot 361$, and then we have $j = 89$, while from the relation $B_0(4j + 6) = 13.6 + 0.065 (v - v')$, we have $j = 89.7 + 0.44 (v - v')$. A slight difference in the value of j is due to a small error in the numerical constants in the expression (1), and we may safely assume $j = 89$ or 90.

If we denote a pair of a doublet in the resonance series II by $R(k)$ and $P(k + 2)$, those in the series III by $R(l)$ and $P(l + 2)$, a similar calculation gives $k = 46$ or 47, and $l = 50$ or 51. Now, since $\Delta\nu_{II} = (4k + 6) \cdot (B_0 - \alpha v)$, $\Delta\nu_{III} = (4l + 6) \cdot (B_0 - \alpha v)$, we have the relation $(4k + 6)/(4l + 6) = \Delta\nu_{II}/\Delta\nu_{III})$, and similarly we have the $\Delta\nu_{I}/\Delta\nu_{II} = (4j + 6)/(4k + 6)$. These two sets of relations are better satisfied by a set of values $j = 90$, $k = 46$ and $l = 50$, taking $\alpha = 0.00018 \text{ cm}^{-1}$. We consider therefore that these are the values consistent with our observation, and that the above is a proof that those doublets of the system I, II and III which are given in the same row in Table I have the lower vibrational levels in common.

§ 2. *The Exciting Line of the Resonance Series.* The exciting line of each series could not be determined merely on inspection of the spectrogram. But the relation between the series I and II, III will serve for this purpose. Let ν_j^{ex} and ν_k^{ex} be the frequencies of the exciting lines of the series I and II, and m, n the vibrational quantum numbers of the initial states of these lines, then R-components of the doublets belonging to the system I and II are given respectively by

$$\begin{aligned} R(j) &= \nu_j^{ex} + G(m) + F(m, j) - G(v) - F(v, j) \\ &= \nu_j^{ex} + G(m) + (B_0 - \alpha m)\, j(j+1) - G(v) - (B_0 - \alpha v)\, j(j+1) + \ldots, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} R(k) = \nu_k^{ex} + G(n) + (B_0 - \alpha n)\, k(k+1) - G(v) - \\ - (B_0 - \alpha v)\, k(k+1) + \ldots . \end{aligned}$$

The wave-number difference between R-components of the system I and II having the same v is given by

$$R(j) - R(k) = \nu_j^{ex} - \nu_k^{ex} + G(m) - G(n) - \alpha\{j(j+1)m - k(k+1)n\} + $$
$$+ \alpha\{j(j+1) - k(k+1)\}v + \ldots . \quad (5)$$

Since the absorption bands corresponding to these systems of the resonance doublets shade towards red, the short wave-length component of a given doublet is the R-branch line $R(j)$ and the other component $P(j+2)$. Thus if the wave-number difference between the shorter wave-length component of the doublet of the systems I and that of the corresponding one of the series II is plotted against v' the points will lie on a straight line for not large values of v', and its inclination against v'-axis is determined by $\alpha\{(j+1) - k(k+1)\} = = 0.00018\{90 \times 91 - 46 \times 47)\} = 1.085$. Actually points situate practically on a straight line for the values of v' smaller than 50 and then deviate gradually from this line turning convex towards v'-axis. This straight portion is found to be represented practically by the expression

$$R(j) - R(k) = -17.4 + 1.0\,v'. \quad (7)$$

The coefficient 1.0 may be considered to be in accord with 1.085 within the errors of experiment, and this coincidence may be taken as an evidence that the resonance groups characterized by the same v' in Table I have really the lower vibrational levels in common.

The relation (7) shows that the short wave-length component of the doublet series I almost coincides with that of the series II at v' = about 18. For the values of v' higher than this the component $R(j)$ of the series I lies on the short wave-length side of $R(k)$ of the series II, but for the values smaller than this the component $R(k)$ situates on the short wave-length side of $R(j)$. This is due to the fact that the separation between the successive members of the series II is wider than the corresponding one of the series I. A little consideration will show that the result that one of series overtakes and then outruns the other is only explained by assuming that the series I is excited by the absorption of λ 1830 and the series II by the line λ 1844, taking into consideration the fact that the wave-number interval between these two lines, i.e., 54632—54216 = 416 cm^{-1}., is slightly less than twice the calculated separation of the components

$R(j)$ in two successive orders in that region. Further, it may also be shown that the line λ 1830 is probably absorbed as R (90) in a certain band starting from the zero vibrational level in the normal state, and consequently that the line 1844 is absorbed als P (48) and R (50) in a certain band starting from the level of vibrational quantum number 2.

If the above conclusion is correct, the values of v' given in Table I represent the vibrational quantum numbers of the final levels for the emission of the doublet series I, II and III.

A similar consideration to the above shows that v' in Table I also has the same meaning for the series IV and V, and that these series are excited by the absorption of λ 1844, the series IV by the line P (26) in a certain, band the other by the R-branch line almost coinciding with P (26) line in that band, its initial vibrational quantum number being 2.

§ 3. *Vibrational Energy Term of the Normal Iodine Molecule.* Vibrational energy term of a molecule is expressed by

$$G(v) = w_e(v + \tfrac{1}{2}) - x_e w_e(v + \tfrac{1}{2})^2 + y_e w_e(v + \tfrac{1}{2})^3 + \ldots,$$

the coefficients having the usual meaning. Mecke[1]) analysed the visible absorption band system of iodine, and obtained $G(v)$ of the normal state molecule in the form

$$G(v) = 213.76\, v - 0.596\, v^2 - 0.0021\, v^3,$$

v ranging from 0 to 9.

Now, it was shown that the auto-resonance spectrum of iodine described above contains more than ninety order groups, and this may serve to give the vibrational energy term accurate enough to more higher terms. The frequency of one of components of the resonance doublet series is expressed by

$$\nu_v = \text{const.} - \{G(v) + F(v, j)\}.$$

The separation between the successive lines of such a series is

$$\Delta\nu_v = \nu_v - \nu_{v+1} = G(v + 1) - G(v) + F(v + 1, j) - F(v, j).$$

If $F(v, j)$ is expressed approximately by $F(v, j) = (B_0 - \alpha v)\, j(j+1)$, we have

$$\Delta\nu_v = G(v + 1) - G(\nu) - \alpha j(j + 1) = \Delta G(v) - \alpha j(j + 1). \quad (8)$$

1) R. Mecke, Ann. d. Phys. 71, 104, 1923.

Now, if B_v is simply given by $B_0 - \alpha v$, the values of $R(j) - R(k)$ for the series I and II, or $R(k) - R(r)$ for the series II and IV should be expressed by a linear function of v. This condition holds good for $R(j) - R(k)$ to $v = 50$, and for $R(k) - R(r)$ to $v = 65$ or a little more, indicating that the relation (8) holds good to such values of v. Now, when the difference between the values $P(r + 2)$ for v and $v + 1$ of the series IV is plotted against v, these points are found to lie nearly on a smooth curve. This curve may naturally be prolonged to pass through the point $\Delta\nu_v = 213.03$ for $v = 0$. The curve thus obtained is well represented by the polynomial,

$$\Delta\nu_v = 213.03 - 1.173\, v - 0.00608\, v^2 - 4.95 + 10^{-5}\, v^3, \qquad (9)$$

for the values of v from 0 to 95, the largest deviation of points from this curve being a few unit in wave-number. This may be considered to be within the experimental errors, as the comparison lines being generally diffuse, and the error of 0.10 A, i.e., 2 cm^{-1}., would not be avoided for faint lines.

Consequently, since in the present case $j = r + 2$, and $r = 24$,

$$\Delta G = \Delta\nu_v + \alpha(r + 2)\ (r + 3)$$

$$= 213.16 - 1.173\, v - 0.00608\, v^2 - 4.95 \times 10^{-5}\, v^3. \qquad (10)$$

M e c k e's expression for this is

$$\Delta G = 213.16 - 1.198\, v - 0.0063\, v^2.$$

The validity of (10) seems to be limited to the values of v less than about 65, and with this restriction, the expression (10) may be transformed into the form

$$G(v) = 214.328\, (v + \tfrac{1}{2}) - 0.5805\, (v + \tfrac{1}{2})^2 - 0.00198\, (v + \tfrac{1}{2})^3$$
$$- 0.0000124\, (v + \tfrac{1}{2})^4. \qquad (11)$$

This gives the vibrational energy term of the normal iodine molecule, for the range of v from 0 to about 65. For the values of v higher than this, $G(v)$ given by (11) will perhaps deviate slightly from its true value giving $G\ (97) = 12423$ cm^{-1}., or 1.534 volts and $\Delta\nu_{97} \doteqdot 0$.

§ 4. *The Heat of Dissociation of the iodine Molecule.* The heat of dissociation of the iodine molecule is now directly obtained. Its value is roughly given by

$D = G(2) + (B_0 - 2\alpha) \cdot 26 \times 27 +$ Freq. of λ 1844.5 — Freq. of P (26) of the series IV for $v = 96$

$= 532.2 + 25.9 + 54216 - 42318.7 = 12455.4$ cm^{-1}.

$= 1.5377$ volts,

or

$D = G(2) + (B_0 - 2\alpha) \cdot 48 \times 49 +$ Freq. of λ 1844.5 — Freq. of of P (48) of the series II for $v = 96$

$= 532.2 + 86.9 + 54216 - 42329.95 = 12505$ cm^{-1}.

$= 1.5438$ volts,

which should be a little less than the true value.

To get the true value, the energy difference between the rotational level of $r = 26$ in the vibrational level $v = 96$ and the limit of dissociation should be added to the value 1.5377 volts or that between the level $k = 48$, $v = 96$ and the limit of dissociation to the value 1.5438 volts. These corrections may be estimated from the curve giving $\Delta\nu_v$ as the function of v, and their values will probably be smaller than 10 cm^{-1}. Thus if we correct the above values of D by adding 0.001 volt, we have $D = 1.539$ volts and $D = 1.545$ volts respectively. The latter seems to be more probable than the former one, and therefore we will take 1.545 volts as a more accurate value of the heat of dissociation of iodine molecule in its normal state. The value of D given by Franck[1]) is 1.544 ± 0.003 volts, which is in a perfect agreement with ours. This agreement proves indirectly that the analyses of the resonance spectrum given above is correct.

Received: 1 Maart 1935

1) J. Franck, Naturwissenschaften 19, 217, 1931.

ON THE ZEEMAN EFFECT OF THALLIUM I λ 5351 A

by JUNZŌ ŌKUBO and SADAYA SATŌ

Sendai, Japan

Summary

In recent years much attention has been focussed on the Zeeman effect of hyperfine structures, and many theoretical as well as experimental works in this field have been published. It is now firmly established that each component of the hyperfine structure splits, in a weak field, into a symmetrical pattern deducible from simple Lande's theory, while in a strong field the line as a whole splits into a symmetrical pattern of $2I + 1$ equally spaced, equally intense fine components, thus showing the complete Paschen-Back effect. In an intermediate field, the Zeeman pattern is very complicated and not only the changes of the separations of the components but also the variations of their intensities are not the same. Therefore, the use of a magnetic field of varying intensities along the direction of the discharge tube is more convenient than a homogeneous field for tracing the variation of the separations as well as of the intensities of all the components.

With this method we have recently studied the Zeeman effect of the thallium green line λ 5351 A and obtained the results which are in good agreement with the theoretical expectations of Goudsmit and Bacher.

Experimental. The Zeeman pattern of the line was observed with a glass Lummer-Gehrke plate 13 cm long and 4,70 mm thick, crossed with a constant deviation spectrograph after a minor modification. A Wollaston double image prism was always used in order to get both polarisations on the same plate.

Agfa Panchromatic plates and Ilford Screened Chromatic plates were used, and the exposures were varied from twenty to fourty minutes.

To obtain the inhomogeneous magnetic field, the pole-pieces of the Weiss electromagnet were replaced by such ones as were used by Gerlach and Stern[1]) in their investigations on the atomic

1) Gerlach and Stern, Ann. d. Phys. 74, 673, 1924.

rays. Through a bore along the axis of the pole-pieces, a capillary tube of fused silica of 2 mm in inner diameter was inserted. At the one end of the tube, a thicker silica tube provided with an aluminium electrode was sealed together with a side tube in which a suitable mass of metal or metallic salts is contained, while at the other end an aluminium electrode tube was sealed. After evacuating the whole system of the tube and heating the side tube, the electric current from 10,000 volts *D. C*, dynamo was passed through the metallic vapour.

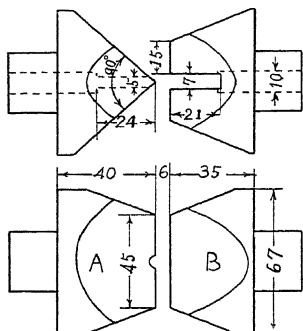



Fig. 1. Scale in millimeters

In this arrangement, the intensity of the magnetic field and its variation along the capillary tube depend on its dimensions, the position and the diameter of the bore in the pole-pieces, and also on the exciting current of the electromagnet. In the direction perpendicular to the axis of the tube, there may also

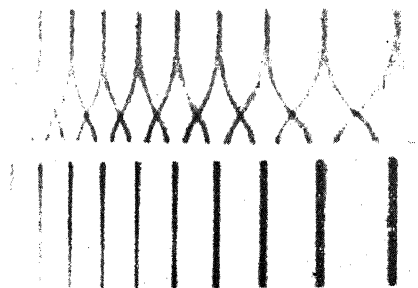



Fig. 2. The Zeeman pattern of the cadmium red line.

exist some variation of the field intensity. For the purpose of determining the maximum field, its variation along the tube, and the effect of the field variation in the direction perpendicular to the axis of the tube on the sharpness of the Z e e m a n pattern, the magnetic

separations of the cadmium red line λ 6439 A was examined and a sharp normal triplet was observed. The pattern obtained by using pole-pieces of armco iron of dimensions as shown in Fig. 1 with a gap distance of 6 mm and an exciting current of 5 amps is reproduced in Fig. 2. By measuring the separations of the *s*-components, the maximum field was found to be 14,500 gauss, and the variation along the tube was obtained as shown in Fig. 3. It was also found that the field variation in the perpendicular direction does not sensibly affect the sharpness of the pattern.

Under the same conditions as in the case of the cadmium red line, the Zeeman pattern of the thallium green line λ 5351 A was examined. As the line is sensitive to self-reversal, a care was needed to excite the line with a weak discharging current. The enlarged reproduction of the patterns thus obtained together with those theoretically expected are shown side by side in Fig. 4. In a weak field one expects theoretically, as shown in the diagram, to get 14 *s*-components, of which all but 2 i.e. (2) and (13) can be seen on the plates; while in a strong field 6 components i.e. (2). (5), (7), (8), (10) and (13) are not visible, thus leaving only 8 on the plates. For the *p*-pattern one expects theoretically 8 components in a weak field, of which 2 i.e. (1) and (8) are not observable and (3) is coincident with (7); while in a strong field 4 components i.e. (1), (4) ,(5) and (8) are missing. It is very interesting to observe that in a weak field two forbidden *s*-components (8) and (10) and also two forbidden *p*-components (4) and (5) show themselves clearly on the plates. As seen from the reproduction in Fig. 5, these forbidden components seem to be more enhanced than other components with greater discharging currents.

Distance from the edge of the pole-piece *A*.
Fig. 3.

In the reproduction of Fig. 4, each component is seen to be accompanied, by a weak satellite on the long wave-length side. The measured distances Δ' s between the main and the satellite at the minimum magnetic field are $\Delta\nu = 59 \times 10^{-3}$ cm^{-1} and $\Delta\nu = 52 \times 10^{-3}$ cm^{-1} for the short and long wave-length components respectively. These are in good agreement with Schüler and Keyston's [1]) values of the isotope shifts for the components of

1) Schüler and Keyston, Zs. f. Phys. 70, 1, 1931.

the hyperfine structure of this line, the mass numbers of the isotopes being 205 and 203. It is observable that the Zeeman patterns of

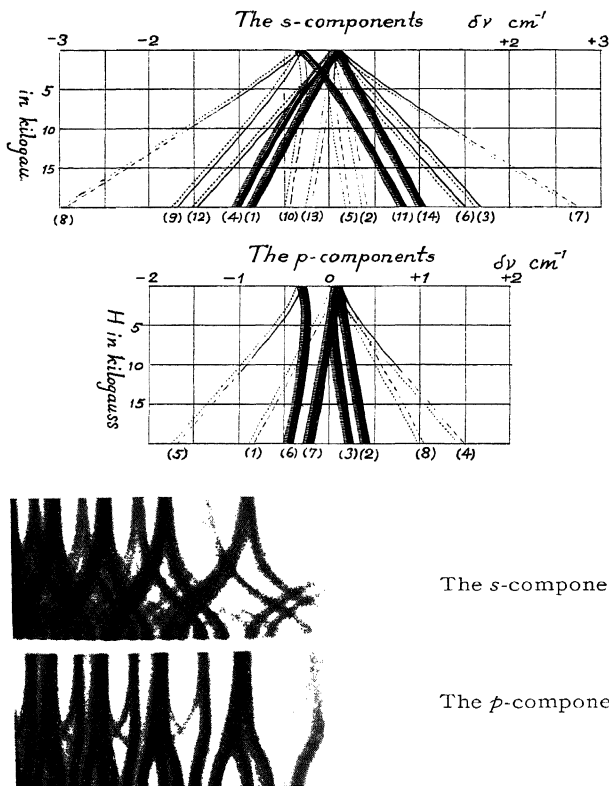
The *s*-component.

The *p*-component.

Fig. 4. The Zeeman pattern of the thallium green line.

both isotopes are exactly similar, as shown with dotted lines in the theoretical diagrams in Fig. 4.

It is also seen from the reproduction that the intensities of the components (4), (9) and (11) in the *s*-, and (6) in the *p*-pattern increase, while the components (7) and (8) in the *s*-, and (4) and (8) in the *p*-pattern decrease with the increase of the applied field.

The measured values of the separations of the *s*- as well as the *p*-

components from the obtained spectrograms are summarised in Table I. These are well in accordance with theoretical values.

TABLE I

The *s*-components Δν cm⁻¹					
Compts \ H	Gaus 660	1060	2700	8800	14500
7		} 0.19	0,41	1.19	
3			0,32	0,79	1,17
6				0,63	1,10
14	0,13	0,15	0,22	0,51	0,78
11	—0,26	—0,21	—0,10	0,25	0,55
2					
5			0,07		
13					
10			—0,25		
1	0,07	0,05	—0,03	—0,32	—0,58
4			—0,10	—0,47	—0,75
12				—0,58	—1,08
9	—0,34	—0,34	—0,43	—0,83	—1,29
8		—0,37	—0,61	—1,39	

The *p*-components Δν cm⁻¹					
Compts \ H	Gauss 660	1060	2700	8800	14500
4			0,23	0,66	
8					
2	0,10	0,08	0,14	0,26	0,31
3			0,05	0,09	0,14
7				—0.03	—0,14
6	—0,29	—0,27	—0,26	—0,27	—0,37
1					
5	—0,34	—0,35	—0,43	—0,82	

By taking into consideration the dispersive power of the Lummer-Gehrke plate used, it is seen that in a weak field the separations of the main as well as the satellite are symmetrical with respect to their undisplaced positions. In a strong field the lines seem also to separate symmetrically with respect to the hyperfine structure as a whole, though this symmetry is not completely seen in the obtained patterns, for the field applied was not sufficiently strong; while in the intermediate field the separations are distorted unsymmetrically and are very complicated.

Theoretical Interpretation. According to the analysis by Schüler and Keyston [1]), the hyperfine separation of the upper two

[1]) Schüler and Keyston, loc. cit.

$7^2S_{1/2}$ levels of the line λ 5351 are 403×10^{-3} cm^{-1} and 395×10^{-3} cm^{-1} for two isotopes 205 and 203 respectively, while that of the lower $6^2P_{3/2}$ levels is 8×10^{-3} cm^{-1} for both isotopes, and the isotope shift of about 60×10^{-3} cm^{-1} is found only for the lower levels. As the latter separation is very small, this line consists of four components of which two belongs to each isotope.

Using the above values of Schüler and Keyston for the hyperfine structure interval factor i.e.

for $^2S_{1/2}$ levels $A = 0{,}403$ for the isotope 205
$A = 0{,}395$ for the isotope 203
and for $^2P_{3/2}$ levels $A = 0{,}004$ for both isotopes,

and the g-factor 2 for $^2S_{1/2}$ level and 4/3 for $^2P_{3/2}$ levels, the energies of thse two levels in the magnetic field can be calculated by means of Goudsmit and Bacher's [1]) formula. The results obtained are graphically shown in Fig. 6. The theoretical Zeeman patterns of the hyperfine structure of the isotope 205 can be deducible with reference to Table II [2]) and the results are shown graphically in Fig. 4.

TABLE II

The s-components $\Delta M_F = \pm 1$. Tl (205)

Component	$2S_{\frac{1}{2}}$ M_J	M_I	M_F	$2P_{3/2}$ M_F	M_I	M_J
(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	2	$\frac{1}{2}$	$3/2$
(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(4)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	$-\frac{1}{2}$	$3/2$
(5)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(6)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(7)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$\frac{1}{2}$	$-3/2$
(8)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	$-\frac{1}{2}$	$3/2$
(9)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(10)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(11)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1	$\frac{1}{2}$	$-3/2$
(12)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(13)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(14)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-2	$-\frac{1}{2}$	$-3/2$

The p-components $\Delta M_F = 0$. Tl (205)

Component	$2S_{\frac{1}{2}}$ M_J	M_I	M_F	$2P_{3/2}$ M_F	M_I	M_J
(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$3/2$
(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(3)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(4)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(5)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
(6)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(7)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(8)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-3/2$

The intensities of all the components are also computed according to Goudsmit and Bacher's formula [1]) and the results are represented graphically in Fig. 7.

1) Goudsmit and Bacher, Zs. f. Phys. 66, 13, 1931.

2) The computed values of the separations as well as the intensities of the components will be described elsewhere.

All of the observed results seem to be in agreement with theoretical expectations. The observed disappearances of the *s*-components (2) and (13) and of the *p*-components (1) and (8) in weak fields are due to the rapid decrease of their intensities as shown in Fig. 7; further suppression in strong fields of the *s*-components (5), (7), (8) and (10), and the *p*-components (4) and (5) are also to be expected from the gradual decrease of their theoretical intensities. The enhancing in strong fields of the *s*-components (4), (6), (9) and (11), and the *p*-components (3) and (6) can also be understood from the curves.

Fig. 5

The symmetrical separations in weak fields of the main as well as the satellite are due to the partial Paschen-Back effect, be-

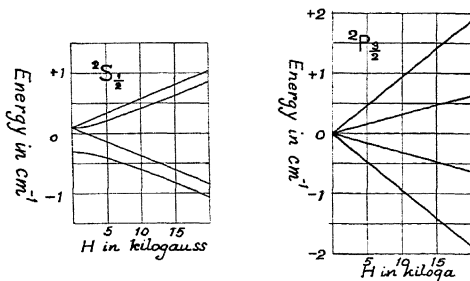



Fig. 6

cause the field is weak for the $^2S_{1/2}$ levels, but strong for the $^2P_{3/2}$ levels as their separation is very small. From the observations in weak fields less than 5000 gauss, Wali-Mohammad[1]) showed that the satellite + 0, 114 A of this line separates into symmetrical 4 — *s* and 5 — *p* components and another satellites + 0,021 A into symmetrical 2— *s* and 1 —*p* components. In the present experiment the satellite + 0,114 A separates into 4 — *s* and 2 — *p* components and they are distorted at fields greater than about 1500 gauss, though the weaker the applied field becomes, the more symmetrically they appear. The satellite + 0,021 is probably due to the isotope 203, and it separates quite similarly as the main line.

1) Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. 39, 242, 1912.

As the maximum field applied in this experiment is still insufficiently strong for the upper $^2S_{1/2}$ levels, the complete P a s c h e n-B a c k effect was not observed, but from the measured values of the separations in various field intensities, it may safely be said that the results would be in agreement with those of W u l f f [1]) in such a strong field.

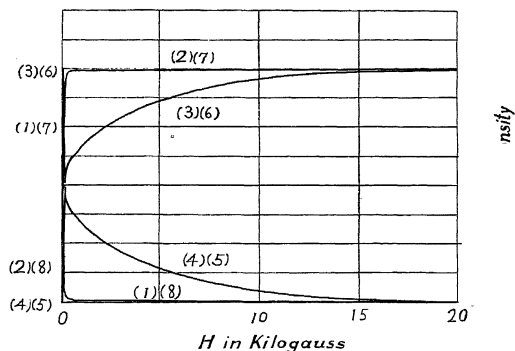
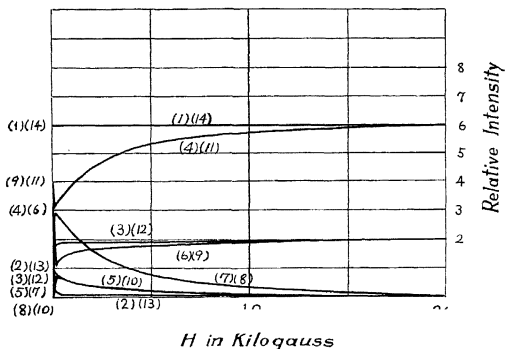



Fig. 7.

In conclusion, the writers gratefully acknowledge their indebtedness to The Saito Gratitude Foundation, which has so kindly defrayed the expenses for carrying out the present investigation.

Received: 1 Maart 1935

1) J. W u l f f, Zs. f. Phys. 69, 70, 1931.

ON THE RAMAN SPECTRUM AND LUMINESCENCE OF SCHEELITE

by HISAMITU NISI

Physical Institute, Kyusyu Imperial University

Abstract

For scheelite ($CaWO_4$), the wave number shift (= 908.6 cm^{-1}) corresponding to the principal inactive vibration of WO_4-group is smaller than those for $Na_2Wo_4 . 2H_2O$ as well as the aqueous solutions of tungstates by about 20 units. In other words, scheelite does not behave as the general sulphate, and this difference may be found in other physical properties. The line due to two- or three-fold vibration seems to split up, as WO_4-group is distorted somewhat from a regular tetrahedron.

Scheelite shows fairly strong photo-luminescence under the excitation of ultra-violet light whose spectrum consists of many bands and differs with the specimens of different localities. Among them, the bands due to Sm-phosphore were identified.

The spectrum of radio-luminescence consists of a continuous band which extends from blue to violet and a few distinct bands whose positions depend on the specimens.

1. *Introduction.* In a series of papers, the investigation on the Raman effect in crystals were published by the present writer. But none of tungstates have been examined owing to the difficulty in getting a clear crystal, while Krishnamurti [1]) obtained 928 cm^{-1} for the wave number shift corresponding to the principal inactive vibration of WO_4-group, using the crystalline powder of $Na_2WO_4 . 2H_2O$. This agrees with the values for the aqueous solutions of sodium and potassium tungstates [2]) obtained by the writer some years ago. But the wave number shifts of lines due to other modes of vibration which are expected from the case of a sulphate were still unknwon. Moreover, it is of importance to see how the wave number shift of principal line is affected by different cations. In the natural minerals of tungstates, the crystal of scheelite seems to be comparatively clear.

---

1) P. Krisgnamurti, Ind. Journ. of Phys., 5, 633, 1930.

2) H. Nisi, Jap. J. Phys., 5, 119, 1928—29.

This paper contains the results of experiments on the Raman effect of scheelite ($CaWO_4$) and on its photo- and radio-luminescence.

2. *Experimental methods.* A crystal from Mt. Komagatake in the province of Kai, Japon was obtained through the kindness of Professor emeritus S. Kô to whom the writer's best thanks are due, and afterwards some from other localties were also secured. The specimen was prepared in the form of a rectangular parallel-piped from a comparatively transparent crystal. It was coloured in brown, but the absorption in visible and near ultra-violet region was not considerable. As usual, the specimen was suitably painted with black enamel to reduce reflection from surfaces, put just before the slit of a collimator and illuminated with a mercury lamp, and the scattered light was photographed from a perpendicular direction with a spectrograph of constant deviation type whose dispersion was about 20 Å/mm at $\lambda = 436_{\mu\mu}$.

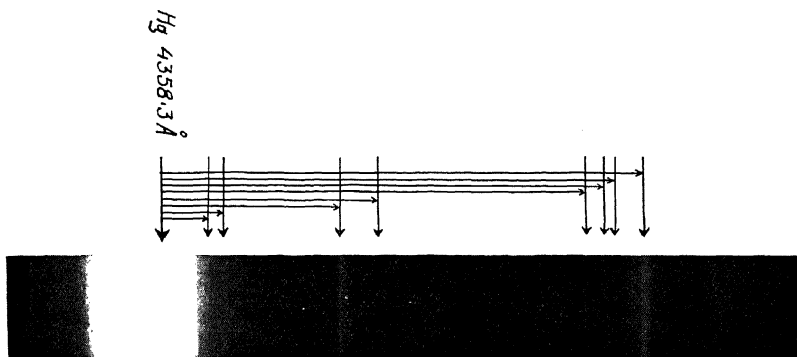



Fig. 1 Raman Spectrum of Scheelite

3. *Experimental results. A.* Raman effect. As the fairly strong photo-luminescence accompanied Raman effect, $\lambda = 4358$ Å was filtered by Zeiss Hg C-filter and used as an exciting light. Thus, the photo-luminescence was practically eliminated. For check, the specimen was also excited by $\lambda = 3132$ Å and 3126 Å.

The experimental data obtained are given in Table I.

TABLE I

Exciting Hg-lines in I. A.	Modified lines in I. A.	Wave-number shifts in cm^{-1}	Mean wave-number shifts (weighted)
4358.3	4538.8 (st.)	909.8	908.6 (st.)
,,	4526.5 (f.)	852.3	852.3 (f.)
,,	4523.0 (f.)	835.3	835.3 (f.)
,,	4515.0 (m.)	796.1	795.4 (m.)
,,	4435.6 (f.)	399.7	399.5 (f.)
,,	4422.3 (m.)	332.0	331.7 (m.)
,,	4380.3 (f.)	115.2	115.2 (f.)
,,	4374.0 (m.)	82.3	82.3 (m.)
3131.7	3223.2 (st.)	906.2	
3125.6	3217.0 (st.)	908.5	
3131.7	3211.8 (m.)	796.1	
3125.6	3205. 1 (m.)	793.1	
3131.7	3171.3 (f.)	398.6	
3125.6	3165.2 (f.)	399.9	
3131.7	3164.4 (m.)	329.8	
3125.6	3158.5 (m.)	332.9	

Scheelite ($CaWO_4$) crystallizes in the tetragonal system, and it is believed [1]) that each W-atom is surrounded by 4 O-atoms, whose centres are placed at the corners of a tetrahedron which is somewhat compressed in the direction of the *c*-axis. Consequently the modified line due to two- or three-fold vibration seemed to split up. It is noteworthy that the wave number shift of principal line is smaller than those for $Na_2WO_4 . 2H_2O$ as well as the tungstate solutions by about 20 units, although it is still larger than that for the aqueous solution of sodium molybdate. Of the lines corresponding to two three-fold active vibrations, the one could not be recorded and the other seemed to be displaced towards red.

In the cases of nitrates [2]) and sulphates [3]), the wave number shift of principal line is nearly constant in the aqueous solutions irrespective of the kinds of cations, and generally smaller than those in crystals; and in crystals, it increases with the valency of cation and decreases with the amount of the water of crystallization as well as with the atomic number of the cation. The nitrate and sulphate of ammonium were the only exceptional cases in which the wave number shifts for crystals were smaller than those for the aqueous solutions. Thus, for scheelite the wave number shift would not be smaller than those for

1) L. Vegard, Phil. Mag. 1, 1193, 1926.

2) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 5, 196, 1930.

3) H. Nisi, Jap. J. Phys., 5, 119. 1928—29; 7, 1, 1931. Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 15, 114, 1933.

the tungstate solutions and $Na_2WO_4 . 2H_2O$, if tungstate behaved in the same way as nitrates and sulphates. But the results are contrary to the expectation. This reminds us of the fact, as shown in an earlier paper [1]) of the writer, that in the aqueous solutions of the compounds which contain XO_4-group, the wave number shift of principal line increases with the atomic number of X-atom, if X-atom belongs to the subgroup *a* in Group VI of the periodic tabel, but the reserve is the case, if it belongs to the subgroup *b* as follows:

Na_2CrO_4	Na_2MoO_4	Na_2WO_4	Na_2SO_4	Na_2SeO_4	H_2TeO_4
855 cm^{-1}	898 cm^{-1}	931 cm^{-1}	979 cm^{-1}	830 cm^{-1}	648 cm^{-1}

Whether this ordering is correct or not should be left to further investigations, in which other physical properties ought to be taken into consideration.

B. Photo-luminescence. Although the cathode-luminescence and luminescence under the excitation of X-rays of synthetic calcium tungstate were thoroughly investigated, the literatures on the photo-luminescent spectrum of natural scheelite seem to be rather scanty, so far as the writer is aware. Therefore, it may not be useless to describe about it. As already mentioned above, the spectrum of photo-luminescence is superposed upon Raman spectrum. The former generally predominates and is excited by the mercury light of $\lambda = 3663 - 3650$ Å obtained through a filter of nickel oxide glass or about 6 mm or by the light of shorter wave-lengths, but suppressed nearly competely by the noviol „O'' glass filter (this glass cuts off the shorter light than 3900 Å).

The luminescence spectrum is composed of many bands whose positions and intensities differ with the specimens of different localities. Ilford hypersensitive panchromatic plates were used to photograph the spectrum. In Fig. 2, the luminescence spectra for the specimens of three different localities are shown, and in Table II, the mean wave-lengths of bands and their intensities are given. Besides, there are a number of faint bands which are not included in the table.

As compared to the spectrum of specimen No. 2, that of No. 3 contains some bands which are more intense in orange and red, but no bands of wave-lengths shorter than $\lambda = 5600$ Å; while in the spectrum of No. 1, some bands in green and yellow are more intense,

1) H. Nisi: l.c.

TABELLE II

$CaWO_4.Sm$ (Cathode-lum.)	Scheelite (Photo-lum.)	No. 1	No. 2	No. 3	Scheelite (Photo-lum.)	No. 1	No. 2	No. 3
7900 v. st.					5318	m.	m.	—
7100 v. st.					5308	—	f.	–
	6589	v. f.	m.	m.	5302	m.	m.	—
6544 m. dif.	{ 6558	f.	st.	st.	5277	f.	f.	—
	6521	f.	st.	st.	5255	m.	f.	—
6460 v. f. dif.	6470	f.	v. st.	v. st.	5246	m.	f.	—
6420 v. f. dif.	6425	f.	v. st.	v. st.	5239	m.	f.	--
6368 m. dif.	?	—	—	v. f.	5218	f.	f.	—
6124 m. dif.	6105	—	m.	m.	5206	m.	f.	—
6072 v. st.	6078	f.	v. st.	v. st.	5202	m.	f.	—
6050 v. st.	6051	v. f.	f.	m.	4879	—	f.	—
5994 v. st.	6002	m.	v. st.	m.	4874	m.	m.	—
5952 v. st.	5964	f.	st.	v. st.	4857	v. f.	—	—
—	5908	—	—	m.	4798	v. f.	—	—
5885 m. dif.	6881	—	m.	f.	4785	m.	m.	—
—	5852	v. f.	—	—	4770	f.	—	—
—	5837	v. f.	f.	—	4765	f.	—	—
—	5813	m.	f.	—	4749	m.	f.	—
—	5751	m.	m.	f.	4736	—	v. f.	—
—	5739	st.	—	—	4568	f.	—	—
—	5729	v. f.	m.	f.	4547	v. f.	—	—
—	5700	v. f.	—	—	4534	v. f.	—	—
5689 m. dif.	5690	m.	m.	—	4503	v. f.	—	—
—	5671	—	f.	m.	4412	v. f.	—	—
—	5658	v. f.	—	—	4309—4286	—	f.	—
—	5644	—	—	m.				
5628 st. dif.	{ 5637	—	m.	m.				
	5598	—	v. f.	—				
5545 m. dif.	{ 5559	v. f.	v. f.	—				
	5528	v. st.	m.	—				
—	5515	f.	—	—				
—	5508	f.	—	—				
—	5484	—	v. f.	—				
—	5449	m.	f.	—				
—	5435	m.	f.	—				
5430 (max.)	5429	st.	m.	—				

but the bands in orange and red are fewer in number and fainter, so that its spectrum looks quite different from that of No. 2.

As each specimen has no significant absorption bands, the difference among the spectra of three specimens should be assigned to the difference of pohsphores which are contained in them. From this point of view, the spectra were compared with those of well-known cathode-luminescence [1]) of synthtic calcium tungstates which contain a small quantity of Pr, Sm, Eu, or Tb as impurity; and then it was found that most of bands in orange and red coincide with those due to Sm-phosphore on the whole as shown in Table II, although with respect to the wave-length and intensity [2]) there were minor

1) Handbuch d. Exp. Phys., Bd. XXIII, I Teil, p. 463—489.

2) The intensities of bands, of course, depend on the photographic plate used and also differ from those observed with a naked eye.

differences, which may be explained by assuming the influence of other phosphores in co-existence. It is certain that Sm-phosphores are the centres responsible for luminescence as the case of fluorspar. Probably the bands due to Sm-phosphore will be isolated, if excited

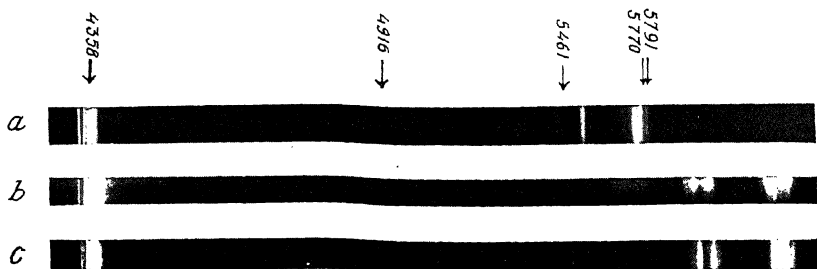



Fig. 2. Luminescent Spectra of Scheelites of Different Localities.
a: No. 1. (Mt. Komagatake, Kai Province, Japan).
b: No. 2. (Matusato-Mura, Kai Province, Japan).
c: No. 3. (Urusan, Korea, Japan).

by the light of suitable wave-lengths, as in the case of fluorspar, or by changing the temperature. Other phosphores were not identified. Another specimen [1]) from Korea gave the similar spectrum to that of No. 3, but the intensity was very faint.

C. Radio-luminescence. A specimen was excited by the radium bromide of 24.6 mg in a glass tube which was in turn enclosed together with the specimen in a lead vessel of thick wall, leaving a slit, and the luminescence of blue colour was observed. The emission of light lasted several minutes or more, even if radium was taken away.

The luminescent spectra were obtained for No. 1 and No. 3 with a spectrograph of two glass prisms. As the spectrograph, however, was not suitably arranged to record the red region of spectrum, some bands in red might be overlooked. It took a couple of weeks or more to photograph a spectrum. No. 1 gives a continuous spectrum ranging from $486_{\mu\mu}$ to $380_{\mu\mu}$ and having a maximum intensity at ca. $442_{\mu\mu}$ and two bands, one of which is diffuse and has the wavelength 5751

1) It was obtained through the kindness of Prof. S. Yamane to whom the writers' best thanks are due.

Å, and the other is comparatively sharp and has the wavelength 6140 Å. For No. 2, the range of the continuous spectrum was not determined owing to the fog due to the rays from radium, but the following four bands were recorded: $645_{\mu\mu}$ (v. dif.), 5760 Å (dif.), 5488 Å (sharp) and 5450 Å (dif.).

Received: 1 Maart 1935

SUR LES EFFETS ZEEMAN ANORMAUX DANS LES SPECTRES ATOMIQUES

par P. JACQUINOT et F. CROZE

Laboratoire du Grand Electroaimant de l'Académie des Sciences à Bellevue

Depuis que Zeeman, en 1896, a découvert le phénomène de la décomposition des raies spectrales par l'effet du champ magnétique, on a toujours distingué des types de décomposition normaux et des types plus ou moins anormaux. Mais, au cours de ces quarante années, le sens attribué au terme „effet anormal" a notablement évolué. Nous nous proposons de retracer brievement les phases principales de cette évolution.

I. Au début, le seul effet Zeeman considéré comme normal etait le triplet dont la théorie de Lorentz avait permis à Zeeman de retrouver aussitot les caracteristiques: à la place de la raie originelle, une composante correspondant à des vibrations parallèles au champ (composante π); aux distances $\Delta \nu = e/m \,.\, H/4\pi c$ de part et d'autre de cette composante centrale, deux composantes d'intensités egales correspondant a des vibrations perpendiculaires au champ (composantes σ). Mais ce triplet normal était loin d'être le type le plus fréquent. Dans nombre de cas, on obtenait des multiplets magnétiques formant encore des figures symétriques, mais comprenant plus de trois composantes. Parmi les figures d'effet Zeeman qui passaient pour des triplets, il y en avait d'ailleurs beaucoup dont les composantes formées souvent par des groupes de raies non résolues avaient entre elles des écarts plus petits ou plus grands que l'écart normal. Tous ces types de décompention furent appelés des effets Zeeman anormaux.

On s'aperçut bientôt que ces effets anormaux ne l'étaient pas tous au même dégré. Ceux que donnaient les raies appartenant à des séries principales ou à des séries fines paraissaient être construits suivant des règles simples. Les écarts de leurs composantes étaient

dans des rapports rationnels, avec l'écart normal. Le nombre et les positions de leurs composantes étaient déterminés par le degré de multiplicité des séries considérées; le „triplet normal" était précisément le type de décomposition caractéristique des séries de raies simples. On était d'ailleurs arrivé à interpréter théoriquement la plupart de ces types de décomposition: Ritz, en admettant l'existence de champs magnétiques intraatomiques; Voigt, en considérant des systèmes d'électrons assujettis à des liaisons choisies convenablement pour chaque cas. On pouvait donc tenir les types de décomposition ainsi interprétés comme des types réguliers, quasi-normaux.

Les multiplets magnétiques donnés par les raies appartenant à d'autres séries ou par des raies non-classées formaient au contraire un ensemble sans régularités apparentes. Les écarts de leurs composantes paraissaient sans rapports simples avec l'écart normal. Bien que les théories existantes conduisissent à penser que l'écart des composantes extrêmes d'un multiplet magnétique ne peut dépasser le double de l'écart normal (Schwarzschild, 1913), il n'était pas rare de trouver des multiplets magnétiques d'écart nettement plus grand. F. Croze (1913) en trouva plusieurs dans les spectres d'ètincelle de l'Oxygène et de l'Azote, dont il étudiait l'effet Zeeman, au Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction de M. A. Cotton. C'est ainsi en particulier qu'il releva dans ces spectres un triplet et un quadruplet, dans lesquels l'écart des composantes extrêmes était à l'écart normal dans le rapport de 8 à 3.

Mais, de tous les types d'effet Zeeman relevés sur les raies des spectres de lignes, ceux qui paraissaient les plus anormaux étaient les multiplets magnétiques présentant des dissymétries dans les positions et les intensités de leurs composantes, des irrégularités dans la distribution de leurs polarisations. Ces multiplets magnétiques dissymétriques se rencontraient principalement dans le cas des raies accompagnées de satellites ou faisant partie de multiplets naturels à composantes très voisines. Zeeman, Dufour, Takamine, ... en ont signalé de nombreux exemples. De tels effets pouvaient même se rencontrer sur des raies simples voisines de raies d'intercombinasons. Tel était le cas de la raie jaune du mercure λ 5790,7 ($6P^{\circ}{}_1$—6^1D_2), qui est voisine de la raie d'intercombinaison λ 5789,6 ($6^1P^{\circ}{}_1$—6^3D_1) et qui, de 1907 à 1912, fut l'objet d'études détaillées de la part de Zeeman, de Risco, et de Gmélin.

Ce qu'il y avait de remarquable dans la plupart de ces multiplets irréguliers, c'est que leur aspect paraissait varier avec l'intensité du champ agissant. En 1912, Paschen et Back montrèrent qu'effectivement les actions excercées par le champ magnétique sur les diverses raies d'un multiplet naturel s'influencent l'une l'autre dès que le champ devient assez intense pour établir entre les composantes magnétiques des raies du multiplet des écarts du même ordre de grandeur que les écarts naturels de ses raies. Ils montrèrent que, si le champ est suffisament intense, on n'a plus pour l'ensemble des raies d'un multiplet naturel qu'un seul multiplet magnétique, identique apparemment à un triplet normal de Lorentz.

Dans la plupart des cas, les effets Zeeman plus ou moins dissymétriques des raies appartenant à des multiplets naturels purent être interprétés dès lors comme des manifestations d'un effet Paschen-Back plus ou moins éloigné de son terme final. Mais, il y avait aussi des cas où ces types anormaux étaient simplement la manifestation de l'effet, non encore connu, du champ électrique. Le cas des raies de l'hydrogène est particulièrement remarquable. Paschen et Back avaient observé que ces raies se décomposent en des triplets dont les polarisations et les écarts restaient anormaux pour des champs de l'ordre de 40.000 gauss. F. Croze montra aussitôt que ces anomalies provenaient d'un effet parasite et qu'elles disparaissaient si la décharge illuminant le gaz le parcourait suivant la direction du champ magnétique. Si les raies de l'hydrogène présentaient un effet Paschen-Back, celui-ci avait atteint son terme final pour des champs de l'ordre 10.000 gauss.

II. Tels étaient les différents types d'effets Zeeman anormaux qui avaient été relevés dans les spectres atomiques au moment où parurent les mémoires de Bohr, qui fondaient la théorie quantique des spectres. Il résultait immédiatement des principes de cette théorie que les lois de la décomposition magnétique des raies spectrales doivent se réduire aux lois de la décomposition des termes spectraux dont les raies sont des combinaisons. Mais il était impossible d'opérer cette réduction tant que les effets Zeeman des combinaisons entre les termes S et P des raies des séries fines et principales resteraient les seuls qui fussent parfaitement définis. Back (1921) eut le très grand mérite de surmonter les difficultés expérimentales qui avaient empéché jusque là d'obtenir les types exacts de décom-

position des combinaisons entre termes P et D que sont les raies des séries diffuses. Grâce à l'excellente qualité du matériel dont-il disposait, réseau de Rowland et électro-aimant de Weiss, grâce aussi aux précautions minutieuses qu'il prit pour éliminer tout ce qui aurait pu diminuer la finesse des raies obtenues, il parvint à résoudre complètement en leurs nombreuses et très voisines composantes les multiplets magnétiques de plusieurs raies appartenant à des séries diffuses de doublets ou de triplets. Il trouva que dans les cas où l'effet Zeeman n'était pas compliqué d'un effet Paschen-Back les écarts des composantes étaient dans des rapports rationnels avec l'écart normal.

Landé (1921) déduisit aussitôt de ces résultats les types de décomposition magnétique qui doivent correspondre aux termes S, P, et D des séries de raies simples de doublets et de triplets. Il établit ensuite une formule qui s'appliquait à des termes appartenant à des multiplets de désignations et de multiplicités quelconques. Elle permettait de déterminer les écarts des $2J+1$ composantes magnétiques de chaque terme à partir d'un facteur g caractéristique de ce terme. Pour retrouver l'effet Zeeman d'une raie résultant de la combinaison de deux termes déterminés, il suffisait alors d'utiliser les règles de sélection donnant les combinaisons possibles entre les composantes magnétiques de ces termes.

La formule de Landé connut un immense succès. Elle rendit possible l'analyse d'un grand nombre de spectres et permit d'interpréter les effets Zeeman d'une multitude de raies spectrales. Elle fournissait l'explication de types d'effet Zeeman considérés jusqu'alors comme tout à fait anormaux. Tel celui où les deux groupes de composantes σ d'une raie empiètent l'un sur l'autre, tel aussi celui des raies qui ne se décomposent pas. On put donc croire un moment que, dans les spectres atomiques, il ne restait plus à proprement parler d'effets Zeeman anormaux, en dehors de ceux qui sont troublés par l'effet d'une structure hyperfine des raies considérées ou par un effet Paschen-Back.

Les recherches ultérieures n'ont pas confirmé entièrement ces vues optimistes. Même dans les spectres où la formule de Landé trouvait de nombreuses applications, il se trouvait des multiplets de raies dont les effets Zeeman ne pouvaient être interprétés en attribuant aux termes spectraux donnant ces multiplets les facteurs g de la formule de Landé. De tels multiplets ont été relevés, au la-

boratoire des Recherches physiques de la Sorbonne, par Mihul (1927) dans les spectres de l'oxygène, par Gilles (1929) dans les spectres du Soufre. C'est précisement par l'étude de ces effets Zeeman anormaux que F. Croze et C. Mihul (1928) sont parvenus à trouver dans le spectre de OII les raies d'intercombinaisons entre les termes doubles et quadruples de ce spectre, et qu'ils ont pu ainsi apporter la justification décisive de l'hypothèse de Bowen sur l'origine des raies des Nébuleuses.

Mais ce sont les mesures de Back sur le spectre du Néon (1925) et la belle série de recherches faîtes par Zeeman, de Bruin et Bakker sur les spectres d'ordre supérieur des gaz rares et des alcalins, qui ont permis de préciser le domaine d'application de la formule de Landé. On savait déjà (Pauli, Uhlenbeck et Goudsmit) qu'il faut attribuer à chaque électron un moment orbital l et un moment de rotation s. On reconnut que la formule de Landé correspond au cas où les moments des divers électrons intéressés dans le phénomène de l'émission sont couplés suivant le mode dit de Russell-Saunders: les moments s en une résultante S, les moments l en une résultante L, les moments L et S donnant alors une résultante J. Pour des modes de couplage s'écartant plus ou moins de celui là, les termes spectraux devaient avoir des types de décompositions magnétiques correspondant à des facteurs g plus ou moins différents des facteurs g de Landé.

Mais au moment même où les mesures de hautes précisions faites à Amsterdam et à Tubingue mettaient ainsi en évidence des types de décompositions magnétiques que, par opposition aux types de Landé, on pouvait qualifier d'anormaux, la théorie quantique des spectres faisait des progrés décisifs qui allaient permettre de les interpréter théoriquement. L'introduction des méthodes de la mécanique ondulatoire allait en effet lui permettre de remplacer par des calculs qu'on pouvait poursuivre jusqu'au degré d'approximation nécessaire les règles de caractère plus ou moins purement qualitatif, telle la règle de la somme des g, dont jusqu'alors on avait dû souvent se contenter. C'est ainsi qu'en 1929, Houston parvint à calculer les facteurs g qui doivent correspondre à divers modes de couplage possibles entre deux électrons, en supposant que l'un deux est un électron s, de moment orbital $l=0$. Peu de temps après (1930), Goudsmit, O. Laporte et Inglis étendirent ces calculs aux cas de configurations électroniques plus compliquées. Les valeurs ainsi obtenues pour les facteurs

étaient d'accord dans la plupart des cas avec les résultats des mesures d'effets Zeeman faîtes antérieurement. Elles s'accordent aussi dans l'ensemble avec les mesures faîtes depuis. Telles les mesures de Green et Loring sur les spectres de *Pb* III et de *Sb* III, celles de Pogany sur les raies du Krypton, celles aussi de Bakker et de Terrien et Djikstra sur les raies de l'Argon. Il reste toutefois quelques cas où la précision des calculs s'est révélée insuffisante, quelques autres où des valeurs tout à fait anormales du facteur *g* sont encore assez mal expliquées.

La mécanique ondulatoire n'a pas rencontré un moindre succés dans l'interprétation d'une catégorie d'effets Zeeman qui auraient été considérés comme tout à fait anormaux, si leur étude expérimentale n'avait été entreprise justement sur les indications fournies par la théorie. Il s'agit des effets Zeeman de ces raies qui sont „interdites" par les règles ordinaires des combinaisons entre termes spectraux, mais qui peuvent néanmoins être obtenues dans certaines conditions. Les unes peuvent être émises sous l'influence des pertubations imposées aux atomes par des champs électriques ou magnétiques; d'autres correspondent à un rayonnement de quadrupôle. Suivant le cas, les régles de sélection qui déterminent le nombre et la polarisation des composantes obtenues dans les observations faites parallélement, transversalement ou obliquement à la direction du champ ne sont pas les mêmes. Les observations de Segré et Bakker ainsi que celles plus récentes de Niewodniczanski constituent de très belles illustrations des prévisions théoriques.

La nouvelle mécanique quantique a permis également de prévoir l'effet de la structure hyperfine des raies sur la nature de leurs effets Zeeman et sur son évolution avec l'intensité du champ. Quand cette structure hyperfine ne provient pas de l'intervention de plusieurs sortes d'atomes isotopes, mais résulte d'un couplage entre le moment résultant J des électrons extérieurs d'un atome et le moment I de son noyau, les satellites d'une raie forment avec elle un véritable multiplet à composantes très voisines, de sorte que les effets Zeeman observés sont toujours affectés d'effet Paschen-Back. La mécanique ondulatoire a permis de suivre l'évolution de cet effet Paschen-Back jusqu'à son terme final. Chaque raie se présente alors sous l'aspect d'un multiplet formé de $2I + 1$ composantes équidistantes. Les prévisions de la théorie ont été confirmées par les observations de Zeeman, Back et Goudsmit sur la

raie λ 4722 du bismuth, par celles de Back et Wulff sur la raie λ 3775 du Thallium, par celles de Schüler sur diverses raies de Tl, de Cd et de Li. Ces observations constituent une des plus belles confirmations des théories actuelles du phénomène de Zeeman.

Les théoriciens se sont appliqués aussi à déterminer l'évolution du phénomène de Zeeman avec l'intensité du champ pour les raies des multiplets ordinaires. Les résultats de leurs calculs n'ont été soumis encore qu'à un nombre restreint de vérifications. Mais alors l'accord entre les calculs et les observations s'est montré tout à fait satisfaisant. Il en a été ainsi notamment avec les observations de Green et Gray (1934) sur les raies du Zinc et du Cadmium.

Un cas particulièrement intéressant est le cas limite où le champ est assez intense pour que l'effet Paschen-Back. ait atteint son terme final. Contrairement à ce qu'on avait cru d'abord, la figure d'effet Zeeman que l'on obtient alors pour l'ensemble d'un multiplet naturel n'est pas tout à fait identique au triplet normal de Lorentz. Des considérations élémentaires suffisent pour montrer que les composantes σ de ce „triplet normal'' doivent avoir une structure hyperfine reproduisant à une échelle différente la structure originelle du multiplet. C'est ainsi que dans le cas où l'effet Paschen-Back d'un doublet a atteint son terme final, les composantes σ du „triplet normal'' obtenues doivent être formées chacune de deux composantes dont l'écart doit être les 2/3 de l'écart des composantes du doublet originel.

Cette prévision de la théorie n'avait pas été jusqu'à présent vérifiée expérimentalement. Pour une telle vérification, il est nécessaire en effet d'opérer sur des multiplets à composantes très voisines, afin de pouvoir atteindre le terme de l'effet Paschen-Back avec les intensités accessibles pour les champs magnétiques. Or, de tels multiplets ne se rencontrent couramment que dans les spectres des éléments légers. Dans les spectres des autres éléments, on en trouve que dans certaines séries et loin du commencement de ces séries. Dans les deux cas il est difficile d'obtenir des raies assez fines pour qu'on puisse en séparer les composantes. P. Jacquinot (1934) est parvenu néanmoins à mettre en évidence la structure hyperfine du triplet d'effet Paschen-Back sur le cas du doublet rouge du Lithium. La source lumineuse utilisée par lui était un tube contenant de l'Argon et un sel de Lithium, excité par une décharge de haute fréquence. Dans un champ de 45.000 gauss, les composantes σ du

„triplet normal" apparaisent formées chacune de deux raies qui sont alors juste séparées, et dont la distance est égale à celle que fait prévoir la théorie à l'approximation donnée par les mesures.

III. A l'heure actuelle, la plupart des types d'effets Zeeman observés sur les raies des spectres atomiques se trouvent donc expliqués. Ceux qui doivent être considérés encore comme anormaux sont assez rares, et il est devenu assez difficile d'en trouver de nouveaux exemples. On a toutefois beaucoup de chance d'en rencontrer dans les spectres complexes, tels que ceux des gaz rares et des halogènes. L'étude de ces spectres présentent, il est vrai, des difficultés techniques considérables. Mais, les physiciens qui ont fait l'effort nécessaire pour les surmonter ont pu faire une ample moisson de résultats nouveaux. Nous avons déjà cité les travaux effectués à Amsterdam. Les mesures que Lacroute (1934) a faites au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure sur les spectres de Br I, de Br II et de I II lui ont permis non seulement de compléter la classification des raies de ce spectre, mais encore de mettre en évidence de nombreux termes ayant des facteurs g tout à fait anormaux. Pour mener à bien des recherches de ce genre, il est nécessaire de pousser aussi loin que possible la finesse des raies, l'intensité du champ magnétique, le pouvoir séparateur du spectrographe utilisé. Ces conditions sont tout à fait indispensables quand on opère sur des spectres simples, celles de leurs raies qui peuvent donner des effets Zeeman anormaux ayant été pour la plupart étudiées déjà avec des moyens puissants. Ces conditions paraissaient pouvoir être réalisées assez bien au Laboratoire du Grand Electroaimant de l'Académie des Sciences à Bellevue. Un grand réseau concave de Rowland donnait le pouvoir séparateur nécessaire. Le Grand Electroaimant devait permettre d'atteindre des champs de l'ordre de 50.000 gauss à condition d'utiliser une source lumineuse convenable.

Dans la plupart des recherches de haute précision faites depuis 15 ans, la source lumineuse utilisée à été la lampe à arc dans le vide construite par Back. Elle a en effet le double avantage de donner des raies très fines et de pouvoir être employée dans des entrefers très étroits entre des pièces polaires pleines. Dans certains cas, son emploi présente néanmoins quelques difficultés, ce qui fait qu'on a aussi utilisé très souvent des tubes de Geissler fonctionnant à faible pression. Tout comme la lampe de Back, le tube de Geiss-

l e r permet en effet d'obtenir des raies d'une grande finesse. Mais, quand on l'excite à la façon ordinaire au moyen de décharges à basse fréquence, on ne peut le faire fonctionner en le plaçant entre les pièces polaires d'un électroaimant donnant un champ un peu intense; il faut le disposer suivant l'axe de l'électro dont les pièces polaires doivent donc être percées. En s'astreignant à ne souder le capillaire du tube qu'après avoir mis celui-ci en place dans l'électro comme l'ont fait Mihul et Gilles, on peut, il est vrai, réduire le diamètre du trou pratiqué dans les pièces polaires à une valeur très petite, celle du diamètre extérieur du capillaire. C'est ainsi qu'avec des tubes en pyrex construit, de cette façons Gilles a pu obtenir des champs de 31.700 gauss avec l'électroaimant Weiss du Laboratoire des Recherches physiques. L'emploi des décharges à haute fréquence a permis d'aller plus loin. Au cours de son travail sur les spectres du Brome et de l'Iode, Lacroute avait montré qu'il est possible d'entretenir une telle décharge dans un tube alors même qu'elle est perpendiculaire à la direction du champ. Il reconnaissait toutefois qu'une décharge dont les lignes de courant sont parallèles au champ magnétique présenteraient, si on pouvait la réaliser, plus de sécurité du point de vue de la pureté des effets Zeeman et de la finesse des raies. C'est cette décharge qu'a réalisée P. Jacquinot au moyen d'un dispositif fort simple. Ses tubes sont de simples tubes cylindriques; leurs électrodes sont constituées par des lames métalliques qui sont appliquées contre leurs génératrices et qu'on peut disposer parallèlement aux faces terminales des pièces polaires. Moyennant un accord convenable de la ligne qui transporte l'énergie de haute fréquence, on peut obtenir, avec un oscillateur de 300 watts, une décharge très lumineuse et donnant des raies d'une très grande finesse. On peut en juger sur la figure 1 qui représente, avec un grossissement de 6 diamètres, l'effet Zeeman de la raie λ 4046,6 (6^3P_0—7^3S_1) du Mercure.

Au moyen de ce dispositif, P. Jacquinot a étudié tout récemment plusieurs raies du Zinc et du Mercure. La plupart de ces dernières ont d'ailleurs été étudiées simultanément et indépendammant, mais dans des champs moins intenses, par Green et Loring (1934). Ces recherches ont eu pour résultat principal de mettre en évidence un effet Paschen-Back, entrevu déjà en 1926 par van Geel, entre des termes de multiplicités différentes d'une même configuration électronique. Il s'agit de la configuration 6*s*6*d* dont le

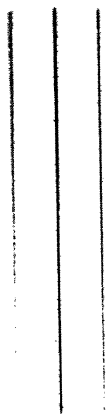



Fig. 1.
λ 4047

Fig. 2.
λ 5790

Fig. 3*a*.
λ 3654

Fig. 3*b*.
λ 3662

terme simple 6^1D_2 (12848 cm^{-1}) est très voisin du premier des termes triples 6^3D_1 (12.845 cm^{-1}). 6^3D_2 (12.785 cm^{-1}) et 6^3D_3 (12750 cm^{-1}).

Cet effet Paschen-Back se manifeste surtout dans la décomposition magnétique des raies où intervient l'un ou l'autre de ces termes voisins. Il est particulièrement frappant dans le cas de la raie λ 5790 (6^1P_1—6^1D_2) qui devrait donner un triplet normal. Sur la figure 2, qui représente la raie photographiée sur la même plaque avec et sans le champ, on voit que la composante π est déplacée vers le rouge, comme Zeeman l'avait déjà remarqué. On voit de plus ques des deux composantes σ, celle dont la longueur d'onde est la plus courte est décomposée en deux raies dont la distance est d'environ 0,15 Å dans un champ de 50.000 gauss et dont les intensités sont à peu près dans le rapport de 1 à 2.

L'effet Paschen-Back est de même très nettement marqué sur les figures d'effets Zeeman des raies λ 3663,2 (6^3P_2—6^1D_2) et λ3662,9 (6^3P_2—6^3D_1) (fig.3*b*) où interviennent encore les deux niveaux très voisins de la configuration 6*s*6*d*. Mais il se manifeste aussi par une dissymètrie bien accusée sur la figure d'effets Zeeman de la raie 3654,8 (6^3P_2—6^3D_2) bien qu'aucun niveau ne soit très proche du niveau $^3D_2$ (fig. 3*a*).

On se trouve en présence d'un type d'effet Paschen-Back d'un caractère particulièrement intéressant. Et, en effet l'influence de l'augmentation du champ se traduit, non par une rupture du couplage des résultantes L et S des moments des deux électrons de la configuration, ce qui correspondrait à un effet Paschen-Back du type ordinaire, mais par une rupture du couplage des moments respectifs de ces deux électrons. Or, ce dernier couplage est en général beaucoup plus fort que le premier, si bien que sa rupture peut être considérée comme un effet Paschen-Back d'ordre supérieur. La configuration électronique 6*s*6*d* du Mercure donne donc lieu à un type d'effets Zeeman tout à fait anormal, puisque l'effet Paschen-Back d'ordre supérieur se produit ici avant l'effet Paschen-Back ordinaire.

Des cas analogues doivent se présenter aussi dans d'autres spectres, mais dans des conditions souvent moins favorables. Pour les étudier, il sera nécessaire de faire un nouvel effort en vue d'obtenir des champs plus intenses. On peut d'ailleurs attendre beaucoup pour l'ensemble des recherches sur l'effet Zeeman de l'emploi de champs de très grandes intensités. Les champs instantanés réalisés

par Kapitza en 1925 ont donné déjà des résultats inattendus pour l'effet Zeeman de raies telles que λ 4047 Hg et λ 4680 Zn. Au lieu des triplets purs d'écart double de l'écart normal que ces raies donnent dans les conditions ordinaires, Kapitza a obtenu des effets anormaux qui restent encore inexpliqués.

Le grand électroaimant de Bellevue vient d'être pourvu de bobines supplémentaires qui ont été essayées déjà avec succès. Elles permettront pour commencer d'accroître de 30.000 gauss le champ donné par l'électro seul. Il se peut qu'on aperçoive alors de nouvelles anomalies et que l'évolution du sens attribué au terme „effet Zeeman anormal" puisse encore se poursuivre.

Reçu: 6 Mars 1935

A NEW RULING ENGINE

by HENRY G. GALE

Ryerson Physical Laboratory University of Chicago

Although a considerable number of very good diffraction gratings have been ruled on the old ruling engine at the Ryerson Physical Laboratory, we felt that a number of improvements in design were desirable, and we began to rebuild the larger of the two ruling engines in 1930. Practically nothing of the old machine was finally retained except the large bed casting, which had been machined, and roughly scraped. The ways were rescraped, and a new screw, nut, worm wheel, worm, bearings, etc., were made. Since the machine is large enough to rule gratings up to fifteen inches in length, the new carriages are large and necessarily quite heavy, weighing about 40 kg. The starting friction was found to be large, and not constant. As measured rather roughly with a spring balance, it varied from 12 kg. to 15 kg. The sliding friction varied from about 3.5 kg. to 4.5 kg. Elastic compressions in the nut and screw, and especially in the end butt amount to several fringes, 1.3 fringes per kg. with an initial load of 1.4 kg. and 0.5 fringe per kg. with an initial load of 4.65 kg. On account of the elastic distortions, variable friction must introduce accidental irregularities of considerable magnitude in the rulings, with corresponding loss in definition. Friction may be greatly reduced by attaching to the carriage floats partially submerged in mercury. Even with this improvement, however, the starting friction remains quite large and not at all uniform.

The lack of uniform lubrication between the carriage and the ways, as well as between the nut and screw is generally conceded to be one of the chief sources of irregularity in the ruling of gratings. This difficulty has been satisfactorily overcome by closing the ends of the iron bed and completely immersing the nut and screw in oil, which reaches nearly to the top of the guiding ways. About 20 gallons

of oil is used to fill the machine to the desired level. The oil also serves a useful purpose in acting as a thermal cushion.

Although it is quite possible that this elimination of unequal lubrication would reduce the errors caused by irregular elastic distortions to a point where the definition would not be seriously impaired, especially if most of the weight of the carriage and grating were counterbalanced by flotation, we decided about two years ago to try a method involving the use of two carriages and two screws. In January 1933 we began the construction of the carriages, and the necessary driving mechanism. The first attempts at ruling in the summer of 1934 were so encouraging that a new full length auxiliary screw was cut and installed and two six inch, 21 ft. concave gratings were ruled in September [1]). The definition was very much better than we had ever obtained with the old machine. The periodic errors, however, were still quite large, since we had attached only a roughly constructed single element compensator, and the Rowland ghosts were about 8 or 10 per cent as strong as the parent lines in the third order. A new compensator has now been installed which reduces the Rowland ghosts to less than .3 per cent in the fourth order. A further correction of the compensator will reduce still more the intensity of the Rowland ghosts.

Our method of using two carriages and two screws is as outlined in Figs. 1 and 2. The main carriage slides on the straight ways in the usual manner. It is moved by the auxiliary or work screw. The second carriage which carries the grating blank rests on steel balls which are placed in accurately located V grooves of hardened steel, fastened to the lower carriage. The upper carriage is moved by the precision screw which has the same pitch as the work screw. The motion of the upper carriage with reference to the lower one is exceedingly small, being only the amount represented by the difference between the two screws. The friction opposing this motion is practically negligible, less than 100 grams when the upper carriage is carrying a six inch speculum blank. It is only the rolling friction of the steel balls in their hardened grooves. There are three grooves on each side of the lower carriage, and three balls in each groove. The

1) Mr. Stone suggested the possibility of this method in the British Journal of Scientific instruments, Vol. XI, No. 8, August 1934. Before the publication of this article we had already tried out this principle in our ruling engine and concluded that success was almost certain.

hardened steel plates, attached to the upper carriage, which rest on these balls are in the form of inverted V's at each end on one side; the remaining four steel plates are flat. The balls are carefully selected so that all three in each set are in contact. The upper carriage is

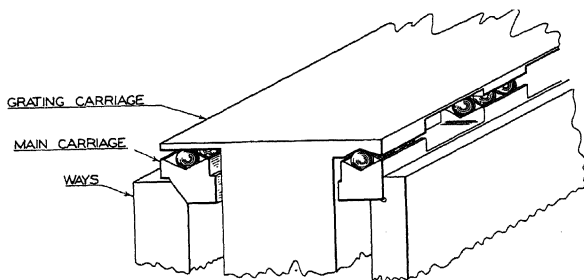



Fig. 1.

comparatively light and very slightly flexible, so that contact on all of the 18 balls supporting the upper carriage is maintained in all positions of the carriage. This condition was easily obtained, thanks to the excellent straightness of the ways, which are straight to within a fraction of a fringe.

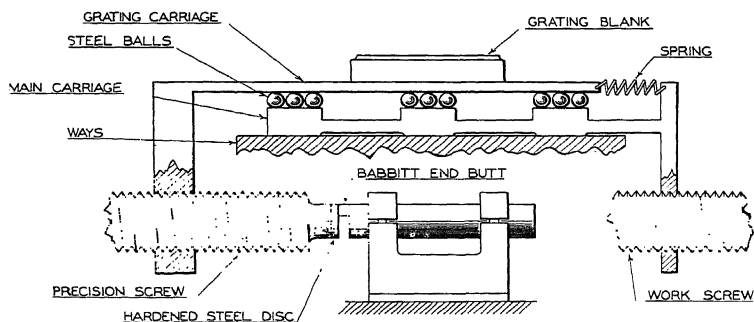



Fig. 2.

The end butt of the screw has always been a source of trouble. We have formerly used a curved, hardened steel piece on the end of the screw. It bore against a flat diamond. Large elastic distortions are inevitable. We are now using the following arrangement: The end of

the screw is lapped flat and as nearly as possible perpendicular to the axis. A small disk of hardened steel highly polished and accurately plane is fastened against the end of the screw by three small screws, and is adjusted by lightly grinding the back until its plane is perpendicular to the axis of the screw, to the desired degree of accuracy. This hardened steel plate rotates, as the screw is turned, against a flat surface of Babbitt in the form shown in Fig. 3. The area of contact is about 30 square mm.

It is important that the hardened plate be set with its plane normal to the axis of the screw. Otherwise it will impart a slight back and forth motion to the screw at each revolution. An adjustable mirror

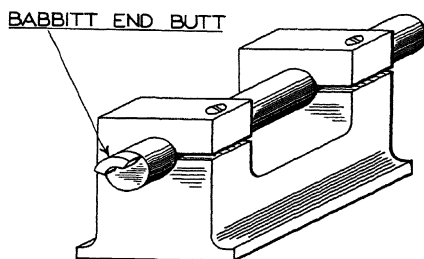



Fig. 3.

was therefore mounted on the other end of the screw, and this mirror was made one of the back mirrors of an interferometer. This mirror was then adjusted until the fringes changed in neither width nor direction as the screw was rotated. If now the hardened plate at the other end of the screw is not perpendicular to the axis of the screw, it will impart a periodic longitudinal motion to the screw at it bears against the Babbit end butt. This periodic motion will cause a periodic shift of the interferometer fringes, without changing their width or direction. The first test showed a displacement of several fringes, nearly in the form of a sine curve. The hardened disk was then removed and ground lightly on the *back*, with extra pressure on the „high'' side. After a few trials the shift was reduced to about .3 fringe. This residual error was not in the form of a very good sine curve, indicating that the hardened plate had been slightly warped by the three screws holding it in place. No attempt was made to reduce the error below this point, since the screw itself contains

errors larger than this, and the errors due to the end butt are eliminated by the compensator which corrects for the final periodic error arising from a combination of all the periodic errors due to end butt, worm wheel, and screw.

The next tests were designed to show the advantages of the method of two screws. This was done by interferometer tests, in which one of the back mirrors was placed on the upper carriage. The work screw was disconnected and the two carriages were clamped together. When the ruling engine was started, set for 600 lines per mm, the fringe displacement for the green mercury line should have been 6.104 fringes per stroke. The results were, roughly, 4.0, 10.0, 5.0, 6.0, 3.5, 7.0, 4.5, 8.0, 4.0, 10.0, 5.0, 5.0, 8.0, 5.0, 9.0, 5.0, 5.0, 6.0, 8.0, 4.0, average = 6.1. These irregularities would, of course, have been very greatly reduced if the load on the ways had been lightened by flotation. When the carriages were unclamped and the work screw was in operation, the following readings were obtained: They were eye estimates taken to .05 fringe. Accidental errors of reading amounting to .1 fringe might be expected occasionally. Erratic readings of this amount might also be due to the presence of the observer near the inferferometer — 6.15, 6.05, 6.10, 6.10, 5.95, 6.05, 6.15, 6.15, 6.10, 6.15, 6.15, 6.10, 6.05, 6.15, 6.20, 6.10, 6.10, 6.10, 6.15, 6.10, average = 6.107.

Another set of twenty readings gave —

6.10, 6.10, 6.10, 6.15, 6.05, 6.05, 6.05, 6.20, 6.10, 6.10, 6.10, 6.15, 6.05, 6.10, 6.15, 6.10, 6.15, 6.05, 6.15, 6.05, average = 6.102.

The final test of a ruling engine is in the quality of the gratings produced provided adequate precautions are taken to insure constancy of temperature. We have recently ruled a concave grating on a six inch speculum blank, with a 21. ft. radius of curvature. The third order on one side is exceptionally bright, which is due to good fortune in selecting and setting the diamond, rather than to the ruling engine itself. The Rowland ghosts are less than one half per cent as strong as the parent lines in the fourth order. There are faint Lyman ghosts about one tenth as strong as the Rowland ghosts, but their source is known and they will be eliminated by changes in the machine, which are now being made. The definition is really superb. The theoretical resolving power in the third order is 254000. The triplet on the short wave length side of the mercury line λ 5461 is clearly resolved when the mercury arc is not too hot. The

nearer pair is separated by 0.22 A, and require a resolving power for their separation of 248000. Since they are clearly resolved, the resolving power of this grating must be very close indeed to the theoretical limit. We attribute the great gain in definition which gratings ruled on this machine have as compared with those previously ruled on the old machine, almost entirely to the use of the two screws and the double carriage.

We are expecting to publish a detailed description of the new ruling engine in the near future. Whatever of excellence it may contain is due very largely to the suggestions and generous cooperation of Mr. Fred Pearson and Mr. Thomas J. O'Donnell, and to the highly skilful work of Mr. Joseph Getzholz.

Received: 9 March 1935.

THE ZEEMAN EFFECT IN THE ARC SPECTRUM OF VANADIUM

by HENRY NORRIS RUSSELL and HAROLD D. BABCOCK
Princeton and Mount Wilson Observatories

An analysis of the spectrum of neutral vanadium has recently been made by Dr. W. F. Meggers and one of us (H.N.R.) in which observations of the Zeeman patterns made at Mount Wilson by the other author of the present communication have been of great assistance. Almost all the lines of any strength have been classified and a large number, though not all of the terms predicted by Hund's theory, have been discovered. The low even terms are complete, except for some doublets. A full list of these terms has been given in Miss Moore's „Term Designations" (Princeton, 1934) pp. 15—18 in advance of publication of the detailed analysis of the spectrum. It includes 438 energy levels. The g-values have been found for 344 of these.

In determining these factors a beginning was made with the clearly resolved patterns from which the g-values of both the terms involved were determined. Most of these lines involve terms of small inner-quantum number, so that good mean values of g resulted for several important low even terms. With the aid of these, the g's were next found from unresolved patterns by the formulae of Shenstone and Blair [1]) as modified by one of us [2]). If B denotes the position (in the ordinary units) of the center of gravity of an unresolved group of common polarization, and S that of the strongest component, we have, for the transition between levels characterized by $J_1\, g_1$ and $J_2\, g_2$:

$$\begin{array}{ll} 2B_\sigma = (J_1 + 1)g_1 - J_2 g_2 & S = J_1 g_1 - J_2 g_2 \; (J_1 = J_2 + 1) \\ 2B_\pi = 0 & S = 0 \end{array} \qquad (1)$$

1) A. G. Shenstone and H. A. Blair, Phil. Mag. **8**, 765, 1929.
2) H. N. Russell, Phys. Rev. **36**, 1590, 1930.

$$2B_\sigma = g_1 + g_2 \quad S = \tfrac{1}{2}(g_1 + g_2)\ (J \text{ integral}) \quad (J_1 = J_2)$$
$$S = g_1 \text{ and } g_2\ (J \text{ half-integral}) \quad ,, \tag{2}$$

$$B_\pi = \pm A(g_1 - g_2) \quad S = \pm J_1(g_1 - g_2) \quad (J_1 = J_2)$$

where $A = 3J(J+1) \,.\, F/2(2J+1)$. and $F = 1$ if J is integral; $F = 1 - 1/16\, J^2(J+1)^2$ if J is half-integral. The numerical values of A are

J	A	J	A
½	0.500	1	1.000
1½	1.405	2	1.800
2½	2.186	3	2.571
3½	2.952	4	3.333
4½	3.712	5	4.091
5½	4.468	6	4.846
6½	5.223	7	5.600

If we know B and one of the g's, we may use the equations, when $\Delta J = 1$

$$g_1 = g_2 + \frac{2}{J_1 + 1}(B_\sigma - g) \tag{3}$$

$$g_2 = g_1 - \frac{2}{J_2}(B_\sigma - g_1)$$

or, when $\Delta J = 0$

$$g_2 = 2B_\sigma - g_1$$
$$g_2 = g_1 \pm B_\pi/A \tag{4}$$

Every line with resolved π-components gives an independent determination of both the g's involved, provided J is known. These values were often combined with those from resolved patterns to get good mean g-values for the principal terms before equations (1) were used. The latter gave numerous determinations of g for odd terms. Using the means of these for each level, the g's were next found for various low even terms of large J which did not give unresolved patterns. New g's for odd terms, and better mean values for those already studied, were next obtained, and so on till the whole field was covered.

The principal disadvantage of this method is the danger of propagation of error. From equations (3) and (4) it appears that an error in the assumed mean value of g_1 or g_2 will produce an equal error in all other g's determined from it by means of lines with $\Delta J = 1$ or of π components when $\Delta J = 0$; but when σ components with $\Delta J = 0$

are used, the error is reversed in sign. There is also a slow accumulation of errors, arising from the observational uncertainties of the B's. This is smallest in connecting levels with large J, which is fortunate, as these may be removed by two or three steps from levels having resolved patterns. When the previously known g goes with the larger J, the error is increased; and if $J = \frac{1}{2}$ the g-values are very poorly determined, except from resolved patterns.

During the calculations, the values of g derived from individual lines were roughly weighted, considering both the propagation of error and the character of the observations themselves.

Faint lines offer a new complication. If the pattern is fairly wide, the „line" on which the measurer sets may be nearly, if not quite, coincident with the strongest component. In this case, the measured quantity is S and the corresponding equations are to be used. This interpretation of the observations was frequently adopted when it appeared to be reasonable.

The values of g which were finally adopted are given in Table I. Terms of each type are listed, separately, beginning with the low even terms (if present), then the odd terms, and last the high even terms, followed by the values predicted by Landé's theory (in italics).

The tabular data vary widely in precision, being most accurate for the principal low terms such as a^4P, a^4D, a^6D, a^4F, a^2G, while for many of the higher odd levels they depend on only one or two observed patterns. Uncertain values are marked with a colon (:).

The general agreement between the observed and the theoretical values of g is very good. This agreement depends, of course, upon the adopted grouping of the observed levels into multiple terms. But these assignments, which were based primarily on multiplet intensities, were rarely ambiguous, since the term separations are small. The Zeeman patterns, however, were of great value in the analysis in determining which, of the many unexplored possibilities, were open for an individual line.

Many, though not all, of the discordances appear to arise from mutual perturbations between adjacent levels with the same J, which lead to a sharing of their g-values. Some conspicuous instances are listed in Table II.

TABLE I

Observed g-values for V I

Term	$J=7\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	All
e^6H	1.38	1.30	1.18	1.11	0.88	0.38			6.23
Theory	**1.33**	**1.28**	**1.20**	**1.07**	**0.83**	**0.29**			**6.00**
z^6G^0		1.43	1.26	1.22	1.10	0.78	0.00		5.79
e^6G		1.35	1.32	1.23	1.08	—	—		
f^6G		1.35	1.34	1.26	1.12	0.78			
Theory		**1.39**	**1.34**	**1.27**	**1.14**	**0.86**	**0.00**		**6.00**
z^6F^0			1.42	1.38	1.28	1.28	1.14	—0.44	6.06
y^6F^0			1.41	1.41	1.37	1.23	1.02	—0.58	5.86
e^6F			1.52	1.43	1.33	1.30	1.05	—0.72	5.91
f^6F			1.39						
Theory			**1.46**	**1.43**	**1.40**	**1.31**	**1.07**	**—0.67**	**6.00**
a^6D				1.52	1.53	1.61	1.82	3.29	9.77
z^6D^0				1.55	1.56	1.58	1.76	3.08	9.53
y^6D^0				1.50	1.58	1.59	1.86	3.25	9.78
x^6D^0				1.47	1.52	1.58	1.82	3.23	9.62
e^6D				1.48	1.64	1.61	1.87	3.20	9.80
f^6D				1.61					
Theory				**1.55**	**1.59**	**1.66**	**1.87**	**3.33**	**10.00**
z^6P^0					1.67	1.85	2.34		5.86
y^6P^0					1.62	1.76	2.32		5.70
Theory					**1.71.**	**1.89**	**2.40**		**6.00**
z^4I^0	1.15	1.08	0.96	0.87					4.06
Theory	**1.20**	**1.11**	**0.96**	**0.73**					**4.00**
a^4H		1.18	1.10	0.94	0.65				3.87
z^4H^0		1.21	1.11	0.98	0.68				3.98
y^4H^0		1.24	1.09	1.05	0.76				4.14
x^4H^0		1.22	1.11	0.93	0.67				3.93
w^4H^0		1.22	1.08	0.92	0.65				3.87
Theory		**1.23**	**1.13**	**0.97**	**0.67**				**4.00**
a^4G			1.27	1.14	0.96	0.59			3.96
z^4G^0			1.24	1.16	0.96	0.55			3.91
y^4G^0			1.21	1.13	0.93	0.53			3.80
x^4G^0			1.20	1.12	0.95	0.53			3.80
w^4G^0			1.26	1.17	1.06	—			
v^4G^0			1.22	1.15	1.02	0.60			3.99
u^4G^0			1.23	1.19	0.99	0.53			3.94
t^4G^0			1.20	1.20	1.03	0.58			4.01
s^4G^0			1.34	1.26	0.98	—			
r^4G^0			1.19	1.15	0.96	0.56			3.88
Theory			**1.27**	**1.17**	**0.99**	**0.57**			**4.00**
a^4F				1.28	1.20	1.01	0.40		3.89
b^4F				1.31	1.22	1.05	0.39		3.97
z^4F^0				1.31	1.23	0.98 :	0.39 :		3.91 :
y^4F^0				1.23	1.15	0.98	0.42		3.78
x^4F^0				1.32	1.21	1.01	0.38		3.92
w^4F^0				1.30	1.18	1.01	0.52		4.01
v^4F^0				1.41	1.21	—	0.66		
u^4F^0				1.30	1.21	1.00	0.54		4.05
t^4F^0				1.23	1.15	0.89 :	0.42		3.89 :
r^4F^0				1.26	0.97	—	—		
q^4F^0				1.22	1.05	0.93	0.59		3.79
p^4F^0				1.32	1.02	—	0.60		
f^4F				1.33	1.22	1.03	0.46 :		4.04 :
Theory				**1.33**	**1.24**	**1.03**	**0.40**		**4.00**

TABLE I (Continued)

Observed g-values for V I									
Term	$J=7\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	All
a^4D					1.39	1.35	1.19	0.00	3.93
b^4D					1.45	1.25	—	0.10	
z^4D^0					1.45	1.35	1.21	—0.04	3.97
y^4D^0					1.39	1.34	1.17	—0.06	3.84
x^4D^0					1.35	1.29	1.17	0.08	3.89
w^4D^0					1.35	1.30	0.80	0.09	3.54
v^4D^0					1.35	1.28	1.05	0.00	3.68
u^4D^3					1.33	1.32	1.12	—	
t^4D^0					1.35	1.33	1.18	0.01	3.87
s^4D^0					1.38	1.33	1.10	0.01	3.82
r^4D^0					1.36	1.33	—	0.04	
q^4D^0					1.46				
o^4D^0					1.45				
Theory					**1.43**	**1.37**	**1.20**	**0.00**	**4.00**
a^4P						1.55	1.70	2.59	5.84
b^4P						1.54	1.68	2.60	5.82
z^4P^0						1.59	1.71	2.54	5.84
y^4P^0						1.67	1.74	2.67	6.08
x^4P^0						1.54	1.77	2.51	5.82
w^4P^0						1.52	1.60	2.57	5.69
v^4P^0						1.48	1.62	2.56	5.66
Theory						**1.60**	**1.73**	**2.67**	**6.00**
y^4S^0							1.85		1.85
x^4S^0							2.00		2.00
w^4S^0							1.94		1.94
Theory							**2.00**		**2.00**
z^2I^0		1.06	0.94						2.00
y^2I^0		1.06	0.92						1.98
x^2I^0		1.06	0.91						1.97
Theory		**1.08**	**0.92**						**2.00**
a^2H			1.07	0.90					1.97
b^2H			1.08	0.91					1.99
z^2H^0			1.09	0.92					2.01
y^2H^0			1.08	0.73					1.81
x^2H^0			1.10	0.88					1.98
w^2H^0			0.96 :	0.99					1.95 :
v^2H^0			1.05	0.87					1.92
u^2H^0			1.06	0.85					1.91
t^2H^0			1.06 :	0.90					1.96 :
s^2H^0			0.94						
Theory			**1.09**	**0.91**					**2.00**
a^2G				1.13	0.88				2.01
b^2G				1.11	0.86				1.97
z^2G^0				1.13	0.92				2.05
y^2G^0				1.03	0.91				1.94
x^2G^0				1.05	0.85				1.90
v^2G^0				1.05	0.99				2.04
u^2G^0				0.99					
t^2G^0				1.04	0.90				1.94
s^2G^0				1.09	0.91				2.00
r^2G^0				1.14	0.98				2.12
q^2G^0				1.08	0.89				1.97
Theory				**1.11**	**0.89**				**2.00**

TABLE I. (Continued)

Observed g-values for V I									
Term	$J=7\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	All
a^2F					1.14	0.86			2.00
z^2F^0					1.01 :	1.07 :			2.08 :
y^2F^0					1.11	0.85			1.96
x^2F^0					1.05	0.89			1.94
w^2F^0					1.08	0.84			1.92
v^2F^0					1.01	—			
u^2F^0					1.11	0.84			1.95
t^2F^0					1.04 :	0.86			1.90 :
s^2F^0					1.02	—			
e^2F					1.18	0.89			2.07
Theory					**1.14**	**0.86**			**2.00**
a^2D						1.17	0.97		2.14
z^2D^0						1.32 :	0.76		2.08 :
y^2D^0						1.18	0.73		1.91
x^2D^0						1.13	0.89		2.02
w^2D^0						1.18	0.80		1.98
v^2D^0						1.14	0.92		2.06
u^2D^0						1.12	0.70		1.82
t^2D^0						1.25	—		
Theory						**1.20**	**0.80**		**2.00**
a^2P							1.20	0.64	1.84
b^2P							1.37	0.67	2.04
z^2P^0							1.22	0.73 :	1.95 :
y^2P^0							1.17	0.74	1.91
x^2P^0							1.52 :		
v^2P^0							1.34	1.14	2.48
u^2P^0							1.66 :		
Theory							**1.33**	**0.67**	**2.00**
z^2S^0								2.30	2.30
y^2S^0								2.21	2.21
w^2S^0								1.50 :	1.50 :
v^2S^0								2.03	2.03
Theory								**2.00**	**2.00**

TABLE II

Anomalous g-values					
Term	Level	$\Delta g(o—c)$	Term	Level	$\Delta g(o—c)$
$a^2P1\frac{1}{2}$	13801	—0.13	$y^2P^0\frac{1}{2}$	36477	+0.07
$a^2D1\frac{1}{2}$	14514	+0.17	$x^4P^0\frac{1}{2}$	36695	—0.16
$z^6D^0\frac{1}{2}$	18085	—0.25	$x^2F^03\frac{1}{2}$	36925	—0.09
$z^6F^0\frac{1}{2}$	18120	+0.23	$v^2G^03\frac{1}{2}$	37174	+0.10
$z^6D^01\frac{1}{2}$	18126	—0.11	$y^2H^04\frac{1}{2}$	37180	—0.13
$z^6F^01\frac{1}{2}$	18174	+0.07	$z^4I^04\frac{1}{2}$	37285	+0.14
$w^2F^01\frac{1}{2}$	32738	+0.12	$w^4P^01\frac{1}{2}$	39248	—0.13
$z^2P^01\frac{1}{2}$	32767	—0.11	$u^4F^01\frac{1}{2}$	39266	+0.14
$w^4D^01\frac{1}{2}$	33976	—0.40	$v^2D^01\frac{1}{2}$	39884	+0.12
$v^4F^01\frac{1}{2}$	34030	+0.46	$s^4D^01\frac{1}{2}$	39935	—0.10
$y^4S^01\frac{1}{2}$	36408	—0.15	$e^6H2\frac{1}{2}$	43649	+0.09
$x^2D^01\frac{1}{2}$	36416	+0.09	$f^6G2\frac{1}{2}$	43847	—0.08

The compensation of the perturbations of g is usually complets, within the errors of observation. In all cases they make the two g's more nearly equal. Mutually perturbing levels tend to repel one another. Several instances of this occur: $a^2P_{\frac{1}{2}}$ is driven below $a^2P_{1\frac{1}{2}}$ (13810), inverting the term; and the intervals in w^4D^0, z^4I^0, w^4P^0 are much disturbed.

The g-sums for the components of each term are given in the last column of Table I. They are fairly regular, but are persistently lower than the theoretical integral values — on the average by two per cent.

This difference arises, in all probability, from the fact that the field strengths, upon which the normalization of the observations depends, were determined some years ago, before any analysis had been made of the spectrum of vanadium, and, indeed, before there was any adequate theory of the magnetic separations of complex terms. Though fully resolved patterns were used, it was necessary to assume values for the denominators, which were then supposed to be small integers. A small constant error is therefore not surprising, and an increase of all the observed g-values by two per cent is legitimate.

The outcome of the present investigation is that, from the magnetic standpoint, this very complex spectrum is conspicuously regular and orderly. Landé's formulae for the g-factors are closely followed, showing (as does the regular multiplet structure) that the departures from LS coupling are small. Most of the discordances are explicable as a result of simple perturbations between adjacent levels.

In conclusion we wish to express our hearty thanks to Dr. Meggers, who would have appeared as a joint author of the present communication had he not already made contributions to the Volume in which it appears.

Note: The manuscript of the present paper has been prepared by Mr. Russell, as Mr. Babcock is temporarily disabled by illness.

Received: 12 Maart 1935

February 28, 1935.

DISPERSION DES GAZ POLAIRES DANS L'INFRA-ROUGE

par C. MANNEBACK

Institut de Physique de l'Université, Louvain

Introduction. La Polarisation moléculaire ou la réfractivité moléculaire P d'un corps est liée de façon bien connue à la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ d'une molecule (M, poids moléculaire; ρ, densité; N, nombre d'A v o g a d r o)

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = N\bar{\alpha}, \tag{1}$$

ou n^2 représente à la fois la constante diélectrique aux basses fréquences et, en général, le carré de l'indice de réfraction. Pour un gaz dilué, on peut écrire (N', nombre de molécules par cm^3)

$$n - 1 = 2\pi N'\bar{\alpha}. \tag{2}$$

Nous nous proposons de faire ici l'étude théorique de la dispersion de l'indice des gaz polaires biatomiques dilués, plus exactement, dont les molécules sont dans un état électronique fondamental Σ, à travers le domaine infra-rouge, lointain et proche, du spectre de rotation pure et de vibration-rotation de la molécule.

Tout se ramène à la recherche de la polarisation moyenne $\bar{\alpha}$; celle-ci se définit par la loi de B o l t z m a n n (T, température absolue; k, constante de B o l t z m a n n; ν fréquence incidente)

$$\bar{\alpha}(\nu, T) = \frac{\Sigma \alpha_n(\nu) \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{W_n}{kT}}} \tag{3}$$

où les sommes doivent être étendues à tous les niveaux d'énergie W_n de la molécule (n symbolise tous les nombres quantiques d'un même niveau). Pratiquement, à température ordinaire, seuls les niveaux de rotation entrent en ligne de compte et nous négligerons les autres. $\alpha_n(\nu)$ désigne la polarisabilité d'une molécule dans l'état n. Cette

grandeur est liée par la relation suivante à la composante m, parallèle au champ, du moment électrique de fréquence ν, induit dans la molécule par le champ électrique de l'onde $F(t) = F \cos 2\pi\nu t$:

$$m_n(\nu, t) = \alpha_n(\nu) \cdot F(t). \tag{4}$$

Comme l'absorption des gaz dilués est toujours très faible, nous la négligerons; m et F seront donc en phase et α_n sera réel. [1])

Le moment m dans l'état stationnaire n est le terme diagonal d'une matrice (pour abréger, nous n'écrirons qu'une fois l'indice n) qui est donnée par la formule fondamentale de Kramers-Heisenberg [2]).

$$m = \frac{F}{h} \sum_r \frac{|M_{rn}|^2 \nu_{rn}}{\nu^2_{rn} - \nu^2} \tag{5}$$

avec

$$h\nu_{rn} = W_r - W_n \tag{6}$$

ou la somme doit être étendue à tous les niveaux qui „combinent" avec le niveau n, c.-à-d. tels que le moment d'émission-absorption ou de rayonnement M_{rn}, correspondant à la transition spontanée du niveau r au niveau n et défini de la façon habituelle, ne soit pas nul. On pourrait sans difficulté soumettre cette formule, substituée dans (3), à une discussion tout à fait générale et indépendante du modèle moléculaire choisi; on généraliserait ainsi un procédé imaginé par van Vleck pour la discussion de la constante diélectrique, correspondant ici au cas $\nu = 0$.

Pour plus de simplicité cependant, nous ne discuterons la formule de dispersion que pour le modèle particulier choisi. Au lieu de partir de la formule de dispersion, on pourrait aussi suivre la méthode développée par Schrödinger dans son quatrième mémoire, ce qui reviendrait à refaire en mécanique ondulatoire la démonstration de la formule de dispersion. C'est la méthode qu'a suivie Debye [3]) dans sa théorie de la dispersion des gaz polaires biatomiques dans l'infra-rouge lointain.

---

1) α_n est en réalité un tenseur, dont nous n'avons à considérer qu'une seule composante.

2) H. A. Kramers et W. Heisenberg, Zeit. Phys. **31**, 681, 1925, et pour la forme sous laquelle nous utilisons la formule de dispersion :
H. A. Kramers, Nature **113**, 673 et **114**, 310, 1924.

3) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig, 1929. Chap. X. Voir aussi Debye-Sack, Theorie der elektrischen molekularen Eigenschaften, dans Marx, Handbuch der Radiologie, Leipzig, 1934, 2 éd., vol. 6., où les auteurs ont eu l'obligeance de reproduire un graphique résumant certains de nos résultats non publiés à cette époque.

2. *Calcul de la polarisabilité moyenne d'une molécule.* Dans l'expression (5), la somme portant sur tous les niveaux intermédiaires se décompose naturellement en trois parties correspondant aux trois sortes de niveaux d'énergie existant dans la molécule. La somme étendue aux niveaux électroniques supérieurs correspond à la *polarisation électronique*. Elle est pratiquement indépendante de la fréquence dans le domaine où nous nous limitons, à cause de $\nu_{r,n} \gg \nu$ pour les niveaux optiques; nous ne nous en occuperons pas ici. La somme étendue aux niveaux de vibration correspond à la *polarisation atomique* et devient fortement fonction de la fréquence pour ν voisin des fréquences propres de vibration de la molécule. Enfin, la somme étendue aux niveaux de rotation correspond à la *polarisation par orientation*, due aux dipôles permanents de la molécule considérée comme rigide; elle est fortement fonction de la fréquence pour ν voisin des fréquences du spectre de rotation de la molécule.

Nous admettrons comme modèle un oscillateur harmonique libre dans l'espace et négligerons les faibles interactions d'oscillation-rotation. Nous désignerons par μ le moment permanent de la molécule, par ϑ et φ les coordonnées polaires sphériques de sa direction positive (ϑ, angle (F, μ); φ, azimut autour de F). Si r_0 représente la distance moyenne des noyaux dans leur position d'équilibre, ρ, l'accroissement de cette distance, on pourra écrire pour l'énergie potentielle de la molécule dans le champ

$$V = (\mu + \varepsilon\rho) \cos \vartheta . \, F \cos 2\pi\nu t,$$

ce qui définit une charge équivalente ε rendant compte de l'émission-absorption par les vibrations nucléaires. On n'a pas, en général, $\mu = \varepsilon r_0$, mais bien $\varepsilon = d\mu/d\rho$.

Dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, trois nombres quantiques bien connus interviennent pour la détermination des niveaux d'énergie: j, p pour la rotation et v pour la vibration. On a

$$W_n = hBj\,(j + 1) + h\nu_0\,(v + \tfrac{1}{2}) \tag{6}$$

avec

$$B = h/8\pi^2 I$$

où I désigne le moment d'inertie de la molécule, ν_0, sa fréquence propre de vibration et $2B$ l'intervalle entre deux raies consécutives du spectre de rotation. La fonction d'onde du niveau n se réduit au produit de la fonction sphérique de Laplace $Y^{j,p}\,(\vartheta, \varphi)$ par la fonction classique de l'oscillateur linéaire harmonique. Les seules

transitions n, r possibles pour un moment d'émission-absorption $M_{r,n}$ parallèle au champ extérieur sont celles correspondant à $j' = j + 1$, $p' = p$, $v' = v$ et $v \pm 1$ c.-à-d. $v' = 0$ et 1. Ceci résulte des règles de sélection connues.

On obtient ainsi

$$m_n = m_{Dn} + m_{An} \qquad \zeta = \nu/2B$$

$$M_{Dn} = \frac{\mu^2 F}{hB} \cos 2\pi\nu t \left(f(j+1, p) \frac{j+1}{(j+1)^2 - \zeta^2} - f(j, p) \cdot \frac{j}{j^2 - \zeta^2} \right) \quad (7)$$

$$m_{An} = CF \cos 2\pi\nu t \left\{ \begin{array}{l} f(j,p) \cdot g_-(j,\nu) \cdot (v+1) + f(j+1,p) \cdot g_+(j+1,\nu) \cdot (v+1) \\ - f(j,p) \cdot g_+(j,\nu) \cdot v \quad - f(j+1,p) \cdot g_-(j+1,\nu) \cdot v \end{array} \right\} \quad (8)$$

$$f(j,p) = \frac{j^2 - p^2}{(2j)^2 - 1} \qquad g_+(j,\nu) = \frac{\nu_0(\nu_0 + 2Bj)}{(\nu_0 + 2Bj)^2 - \nu^2} \qquad g_-(j,\nu) = \frac{\nu_0(\nu_0 - 2Bj)}{(\nu_0 - 2Bj)^2 - \nu^2}$$

où $C = \varepsilon^2/M(2\pi\nu_0)^2$ représente l'amplitude du moment induit dans l'oscillateur linéaire par un champ statique unité. L'expression m_{Dn} du moment dû seulement aux dipôles est identique à celle donnée par Debye (Pol. Mol. p. 186). M désigne la masse réduite des deux atomes.

On remarque que l'amplitude du moment induit dans la molécule devient infinie, lorsque la fréquence du champ est égale à l'une quelconque des fréquences du spectre de rotation pure ou d'oscillation-rotation. Comme l'ont montré Kramers et Heisenberg, la valeur du moment induit m tend alors continûment vers celle du moment de rayonnement correspondant.

Au moyen de (3) et (4), on peut maintenant calculer la polarisabilité moyenne. D'après nos hypothèses, il faudra dans les sommes (3) ne considérer qu'une seule valeur $v = 0$ pour v et effectuer les sommes en j de 0 à ∞, celles en p, de $-j$ à $+j$. Cette dernière s'effectue de suite en remarquant que $\sum_{-j}^{+j} f(j, p) = j/3$. Posons

$$\sigma = \frac{hB}{kT} = \frac{T_0}{T} \quad (9)$$

La température caractéristique T_0 est d'environ 15 degrés absolus pour HCl, ce qui donne pour le petit paramètre σ 1/20 à température ordinaire. Pour la somme du dénominateur, on a

$$\Sigma e^{\frac{-W_n}{kT}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\sigma j (j+1)} = \frac{1}{\sigma} + \ldots \quad (10)$$

en se limitant au terme dominant lorsque $\sigma \to 0$. Nous allons évaluer à la même approximation la somme du numérateur.

3. *Dispersion de l'indice due a l'orientation des dipôles permanents.* On a, en tenant compte de ce qui précède, (comp. D e b y e, p. 189, equ. 178')

$$n_D - 1 = 2\pi N' \cdot \frac{\mu^2}{3kT}\left[\frac{1}{1-\zeta^2} + \sum_{j=1}^{\infty}\left(\frac{(j+1)^2}{(j+1)-\zeta^2} - \frac{j^2}{j^2-\zeta^2}\right) e^{-\sigma j\,(j+1)}\right] =$$

$$= 2\pi N' \cdot \frac{\mu^2}{3kT}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{j^2}{j^2-\zeta^2}\, 2 \sinh \sigma j \, . \, e^{-\sigma j^2} \qquad (11)$$

Désignons cette dernière somme par S_D, où nous pouvons, à l'approximation admise, remplacer sin h σj par σj, et comparons-la à l'intégrale J

$$J = \int_0^{\infty} \frac{j^2}{j^2-\zeta^2} e^{-\sigma j^2} . 2j dj = 1 + \sigma \int \frac{\zeta^2}{j^2-\zeta^2} e^{-\sigma j^2} . d(j^2) =$$

$$= 1 + \sigma \zeta^2 . e^{-\sigma\zeta^2} \int_{x=\sigma\zeta^2}^{\infty} \frac{e^{-x}\,dx}{x} = 1 - \sigma\zeta^2 . e^{-\sigma\zeta^2} . Ei(\sigma\zeta^2)$$

On a pour la fonction exponentielle intégrale $Ei(x)$ la définition et les développements suivants [1] $\qquad Ei(x) = \int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-x}\,dx}{x}$

$$x . e^{-x} . Ei(x) \qquad 1 + \frac{1}{x} \quad 2! \qquad x \text{ grand,}$$

$$x\,(\log|x| + 0{,}577) \qquad x \text{ petit.}$$

La fonction $Ei(x)$ n'a qu'une racine réelle $x = 0{,}375\ldots.$ elle est positive pour les valeurs de x supérieures à cette racine.

Les relations entre la somme (trait plein) et l'intégrale (interrompu) sont données par la fig. 1 pour le cas $\sigma = 0{,}25$. Elles diffèrent essentiellement pour les valeurs faibles de la fréquence mesurée en unités $2B$; pour des valeurs atteignant 20, il y a déjà coincidence presque complète, sauf tout près des fréquences critiques. On voit que la dispersion de l'indice d'un gaz polaire dans la région du spectre de rotation pure rappelle par son allure la dispersion anomale classique dans le voisinage d'une raie d'absorption ordinaire. La fluctuation de l'indice, sensiblement réduite d'ailleurs dès qu'il y a un peu d'absorption, se répète autour de chaque raie du spectre de

1) J a h n k e et E m d e, Funktionentafeln. Leipzig, 1923.

rotation et son importance diminue à mesure qu'on progresse dans le spectre. Enfin, on remarque le passage caractéristique des réfractivités élevées à basse fréquence, aux valeurs faibles à plus haute fréquence, celles-ci devenant même négatives ($n < 1$) [1]. Cette dispersion est uniquement due au fait que, à fréquence croissante, les molécules ont de plus en plus difficile à subir l'influence orientatrice du champ. Cela ne veut pas dire, en langage classique, que le temps de relaxation des dipôles dans le champ devient plus grand que la période, car pour que ce phénomène intervienne, aux fréquences considérées ici, la viscosité du gaz devrait s'approcher de celle d'un liquide.

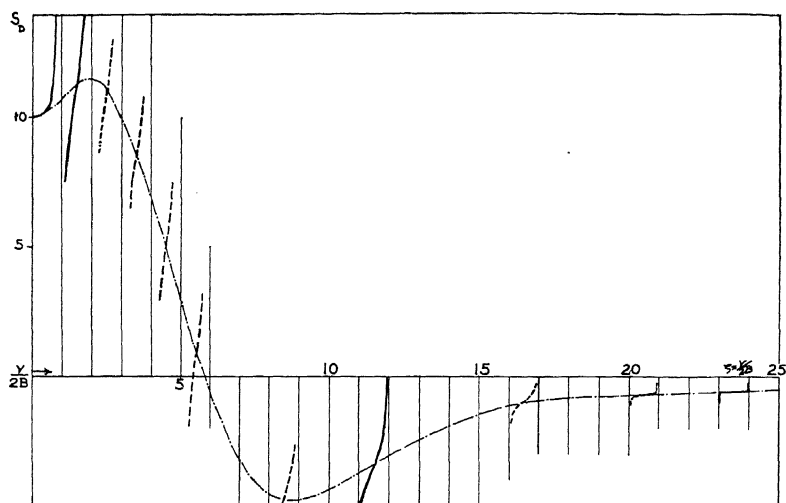



Fig. 1

La disparition de l'effet directionnel du champ avec la fréquence croissante provient de ce que la rotation des molécules devient trop lente pour que la direction du moment électrique puisse être retournée durant une demi-période du champ. Cela se remarque très bien sur la formule (11) où, à très basse fréquence, le terme en dehors de la somme contribue pratiquement *seul* à la valeur de la constante

1) Si l'absorption était tout à fait négligeable, on arriverait même à des valeurs négatives de l'indice, ce qui voudrait dire que le gaz devient totalement réflecteur, pour de très étroites bandes de fréquences.

diélectrique, ce qui veut dire, en langage classique, que seuls les moments des molécules qui ne tournent pas, interviennent pour produire la constante diélectrique. Mais à mesure que la fréquence s'accroît, des termes de plus en plus élevés dans la somme prédominent successivement, jusqu'à ce que l'influence réductrice croissante du facteur de Boltzmann vienne supprimer le phénomène. En langage ordinaire, la fréquence du champ coincide successivement avec les différentes fréquences de rotation propres (quantifiées) du gaz; il y a ainsi une succession de groupes privilégiés de molécules pour lesquelles, par suite de la rotation, le moment électrique change de direction en même temps que le champ, créant ainsi le phénomène classique de résonance qui donne lieu à la dispersion anomale près d'une raie d'absorption.

4. *Dispersion de l'indice due à la vibration moléculaire.* Posant $\xi = (\nu_0 - \nu)/2B$ et $\eta = (\nu_0 + \nu)/2B$ on obtient, en tenant compte de ce qui précède,

$$n_A - 1 = 2\pi N' . \bar{\alpha}_A =$$

$$= 2\pi N' . C . \frac{\sigma}{3} \frac{\nu_0}{4B} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\sigma j(j+1)} \left(\frac{j}{\xi - j} - \frac{j+1}{\xi + j + 1} + \frac{j}{\eta - j} + \frac{j+1}{\eta + j + 1} \right) \quad (12)$$

Nous désignerons la somme par S_A. Dans le domaine de fréquences qui nous intéresse ici, les termes en η sont pratiquement constants et même absolument négligeables par rapport aux termes en ξ. On a, par exemple pour le gaz HCl à $T = 375°$ abs. $(\sigma = 1/25)$, $\eta = 273 - \xi$ Par contre, les termes en ξ sont fortement dépendants de la fréquence: pour chaque valeur entière, positive ou négative de ξ, c.-à-d. pour chaque valeur croissante de la fréquence égale à une fréquence du spectre de vibration-rotation, l'indice oscille de plus à moins l'infini, exactement comme dans le cas de la dispersion anomale classique aux environs d'une raie d'absorption. Pour $\xi = 0$ cependant, c.-à-d. pour une fréquence égale à la fréquence de vibration pure de la molécule, l'indice reste fini, comme il fallait s'y attendre, puisqu'il n'y a pas d'absorption ni d'émission pour cette fréquence.

On a porte sur la fig. 2 les valeurs de la somme S_A figurant dans l'équation (12) (en trait plein); cette somme se réduit à l'unité lorsque $\xi = 0$. On a ajouté (en trait interrompu) la valeur de l'intégrale suivante qui se déduit de la somme et en donne une valeur approchée en dehors des zones d'absorption.

$$\int_0^\infty \left(\frac{j}{\xi - j} + \frac{j+1}{\xi + j + 1}\right) e^{-\sigma j(j+1)}\, dj - \int_0^\infty \frac{\xi(2j+1)}{\xi(\xi+1) - j(j+1)}\, e^{-\sigma j(j+1)}\, dj =$$

$$= \frac{1}{\sigma(\xi+1)}\, y \,.\, e^{-y} \,.\, Ei(y) \qquad y = \sigma\xi(\xi+1)$$

avec les définitions posées plus haut.

Enfin, on a encore ajouté sur la figure (en trait pointillé) la valeur $1/\sigma\xi$, à laquelle se réduit la somme lorsqu'on y néglige les fréquences de rotation pure en présence de la fréquence de vibration, c.-à-d. j par rapport à ξ. On retrouve alors l'expression classique de l'indice d'un oscillateur de L o r e n t z

$$n_A - 1 = 2\pi N' \,.\, \frac{1}{3} \frac{\varepsilon^2}{M 4\pi^2 (\nu_0^2 - \nu^2)}$$

Les courbes de la fig. 2 ont été, comme précédemment, calculées dans

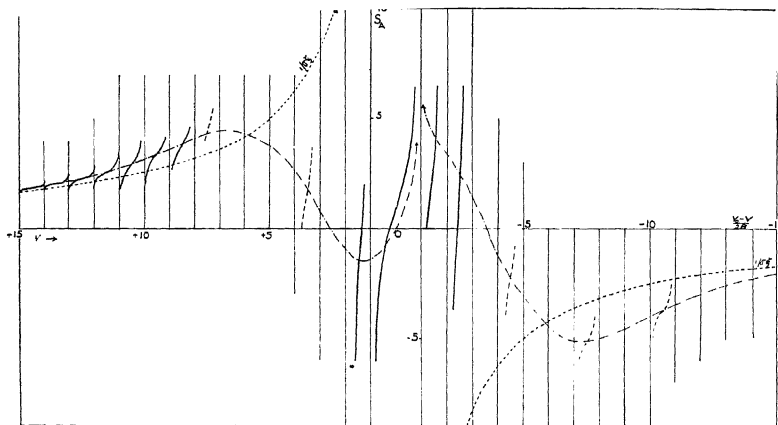



Fig. 2

l'hypothèse $\sigma = 1/25$. Le niveau de rotation le plus peuplé est alors chez HCl le quatrième ($j = 3$). Ici encore, les fluctuations de l'indice perdent leur importance, à mesure que l'on atteint les niveaux de rotation élevés. On observe aussi une légère dissymétrie entre les deux branches de la courbe de l'indice, correspondant aux deux branches du spectre de vibration-rotation.

Il est intéressant de comparer les valeurs absolues des indices dans

les domaines infra-rouge lointain et proche. Toujours dans la même hypothèse (HCl à 375° abs.) et à pression normale, on calcule à partir des équations (11) et (12)

$n_D - 1 = 0{,}92 \, . \, 10^{-3} \, . \, S_D$ i.r. lointain [1]

$n_A - 1 = 3{,}90 \, . \, 10^{-6} \, . \, S_A$ i.r. proche

où S_D et S_A désignent les sommes intervenant dans les équations et représentées à l'échelle exacte sur les deux figures. Dans ce calcul, on a adopté pour la charge équivalente ε de HCl la valeur 0,86 . 10^{-10} donnée par Bourgin et discutée par van Vleck [2]. Sauf pour HCl, cette grandeur paraît encore assez mal connue; elle est faible chez les molécules biatomiques, mais pourrait être sensiblement plus élevée chez les polyatomiques.

Pour ces dernières, nous avons aussi développé une théorie de l'indice dans l'infra-rouge, en nous limitant au cas des molécules symétriques ayant deux moments d'inertie égaux. Comme les résultats sont qualitativement les mêmes que ceux qui précèdent, sauf la complication de certains calculs et surtout celle du spectre de rotation, nous croyons inutile de les reproduire ici.

Reçu le 20 Mars 1935.

Louvain, Février 1935.

1) Pour $\nu = \nu_0$, on a $n_D - 1 = -1{,}33 \times 10^{-6}$.

2) Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927 et **32**, 237, 1928.
Van Vleck, Electric and magnetic Susceptibilities, p. 47, Oxford, 1932.

ÜBER BILDGÜTE

von R. STRAUBEL, Jena

Über die Verbesserung der Bildgüte geometrisch-optisch vollkommener Systeme durch inhomogene Wellen habe ich früher einige Ergebnisse mitgeteilt[1]). Die Bildgüte wurde dabei nach der F r a u n h o f e r schen Beugungserscheinung bei kreisförmiger Öffnung beurteilt, und als „Bildgütemangel" oder „Streuteil" das Verhältnis der ausserhalb eines bestimmten Bereiches der Bildebene vorhandenen Energie zur Gesamt-Energie betrachtet. Im folgenden wird eine Begründung und Ausführung für das früher Mitgeteilte gegeben.

Bezeichnet man einen beliebigen Zonenradius der Kugelwelle mit ρ, den Radius des Öffnungsrandes mit r, den Krümmungsradius der Kugelwelle mit f, den Abstand eines Punktes im Beugungsbild vom Mittelpunkt mit σ, den Inhomogenitätsfaktor mit a, die Besselsche Funktion erster Art mit I und setzt der Kürze halber

$$\frac{\rho}{r} = t, \quad \frac{2\pi r \sigma}{\lambda f} = v$$

so ist die Amplitude des Beugungsbildes

$$A = \frac{\pi r^2}{\lambda f} \int_0^1 I_0(vt)\, a(t)\, 2t\, dt$$

Um übersichtliche Ergebnisse zu erhalten, sollen solche Faktoren $a(t)$ gewählt werden, für die sowohl die Amplitude im Beugungsbild, als auch die Energie innerhalb einer zum Mittelpunkt konzentrischen Kreisfläche in einfacher geschlossener Form dargestellt werden kann. Ein solcher Faktor $a(t)$ ist $(1 - t^2)^{n-1}$ oder eine lineare Summe von Grössen dieser Art, die wir in der Form

$$a(t) = \Sigma n\, \alpha_n\, (1 - t^2)^{n-1}$$

1) Ber. über d. VIII. Intern. Kongr. f. Photographie, Dresden 1931.

schreiben. Darin sind die n und α_n beliebige reelle, von t unabhängige Grössen, mit der Beschränkung $n > \frac{1}{2}$.

Setzt man

$$A = \frac{\pi r^2}{\lambda f} B$$

und führt die Funktionen $f_n(v)$ aus $I_n(v) = \frac{v^n f_n(v)}{2^n \Pi(n)}$ ein, so ergibt sich:

$$B = \int_0^1 I_0(vt)\, \Sigma \alpha_n n\, (1 - t^2)^{n-1}\, 2\, t\, dt = \Sigma\, \alpha_n f_n(v).$$

Für die Mitte wird $B_0 = \Sigma \alpha_n$, also die auf die Mittelpunktsamplitude bezogene Amplitude

$$D = \frac{B}{B_0} = \frac{\Sigma\, \alpha_n f_n(v)}{\Sigma\, \alpha_n}$$

Die ausserhalb eines Kreises mit dem beliebigen Radius σ resp. dem Werte v vorhandene Energie des Beugungsbildes ergibt sich zu:

$$E = 2\pi \int_\sigma^\infty A^2 \sigma d\sigma$$

$$= \frac{r^2 \pi}{2} \int_v^\infty B^2 v dv$$

$$= \frac{r^2 \pi}{2} \int_v^\infty \{\Sigma \alpha_n f_n\}^2\, v dv$$

Nun gilt für beliebige i, k $(i + k > 1)$

$$\frac{i + k - 1}{2} \int_v^\infty f_i(v)\, f_k(v)\, v\, dv = ik f_{i-1}(v)\, f_{k-1}(v) + \left(\frac{v}{2}\right)^2 f_i(v)\, f_k(v),$$

also wird — abkürzungshalber

$$\frac{ik f_{i-1}(v)\, f_{k-1}(v) + f_i(v)\, f_k(v)}{i + k - 1} = \mu_{ik}$$

gesetzt —

$$E = \pi r^2\, \Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k \mu_{ik}.$$

Setzen wir darin $v = 0$, so ergibt sich die Gesamtenergie der Bildebene

$$E_0 = \pi r^2 \Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k \frac{ik}{i + k - 1}$$

oder mit Einführung der Abkürzung $\nu_{ik} = \frac{ik}{i + k - 1}$

$$E_0 = \pi r^2 \Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k\, \nu_{ik}$$

Der „Bildgütemangel'' oder Streuteil e ergibt sich also für einen beliebigen Bereich v zu

$$e = \frac{\Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k \mu_{ik}}{\Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k\, \nu_{ik}}$$

oder aus der Gleichung

$$\Sigma\Sigma\, \alpha_i \alpha_k\, (\mu_{ik} - e\nu_{ik}) = 0$$

Dass die so berechnete Gesamtenergie E_0 der Bildebene mit der aus der Öffnung berechneten übereinstimmt, kann leicht bewiesen werden. In der Tat liefert das Integral

$$2\pi \int_0^r \{\Sigma\, \alpha_n \,.\, n\, (1 - t^2)^{n-1}\}^2\, \rho d\rho$$

$$= \pi r^2 \int_0^1 \{\Sigma\, \alpha_n \,.\, n\, (1 - t^2)^{n-1}\}^2\, 2t\, dt$$

$$= \pi r^2 \int_0^1 \Sigma\Sigma\, \alpha_i \,.\, \alpha_k\, ik\, (1 - t^2)^{i+k-2}\, 2t\, dt$$

den Wert E_0.

Mit diesem Ergebnis gehen wir an die Untersuchung der Fragen: Ist eine Veränderung der Lichtverteilung in der Bildebene im Sinne einer Verbesserung der Bildgüte möglich, was ist der Minimalwert und was die zu ihm gehörige Öffnungsamplitude $\alpha(t)$?

Als veränderliche Parameter stehen für ein p-gliedriges System

1. $p - 1$ der Verhältnisse $\frac{\alpha_i}{\Sigma\alpha}, \frac{\alpha_k}{\Sigma\alpha} \ldots$ und

2. die p Grössen $i, k, \ldots,$ zusammen also $2p - 1$ Parameter zur Verfügung.

Halten wir zunächst die $i, k, \ldots$ d.h. die μ_{ik} und ν_{ik} fest und verändern nur die

$$\frac{\alpha_i}{\Sigma\alpha}, \frac{\alpha_k}{\Sigma\alpha}$$

sodass ein Grenzwert $\bar{e}$ sich ergibt, so folgt mit Einführung der Abkürzung λ_{ik} für $\mu_{ik} - \bar{e}\,\nu_{ik}$ das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
\alpha_i\lambda_{ii} + \alpha_k\lambda_{ik} + \alpha_l\lambda_{il} + \ldots\ldots &= 0 \\
\alpha_i\lambda_{ki} + \alpha_k\lambda_{kk} + \alpha_l\lambda_{kl} \ldots\ldots &= 0 \\
\alpha_i\lambda_{li} + \alpha_k\lambda_{lk} + \alpha_l\lambda_{ll} + \ldots\ldots &= 0 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots &= 0
\end{aligned}$$

Für den Grenzwert $\bar{e}$ muss also die Determinante

$$\begin{matrix}
\lambda_{ii} & \lambda_{ik} & \lambda_{il} & \ldots\ldots \\
\lambda_{ki} & \lambda_{kk} & \lambda_{kl} & \ldots\ldots \\
\lambda_{il} & \lambda_{lk} & \lambda_{ll} & \ldots\ldots
\end{matrix}$$

verschwinden.

In dieser Gleichung sind die i, k, ... noch unbestimmt und können zur Verkleinerung des Minimums benutzt werden.

Wir wollen zunächst an einem besonders einfachen Beispiel zeigen, dass überhaupt eine Verbesserung der Bildgüte möglich ist. Dazu benutzen wir das eingliedrige System

$$B = f_i(v), \quad e = f^2_{i-1}(v) + \qquad f^2_i(v)$$

und setzen

$$v = v_1 = 3{,}8317$$

Die Beziehung zwischen i und e wird durch die Kurve ν_1 in Fig. 1 dargestellt. Man sieht, dass gemessen am Normalfall e für $i = 1{,}5$ auf weniger als den dritten Teil herabgesunken ist, dass Werte von e vorkommen, die nicht viel grösser als $^1/_4$ des Normalwertes sind und dass der Minimalwert $i = 1{,}82$ entspricht. Die 3 anderen Kurven $\nu_{0,5}$, $\nu_{1,5}$, ν_2 entsprechen den ersten Nullstellen von $f_{0,5}$, $f_{1,5}$, f_2.

Im folgenden sollen kurz die rechnerischen Ergebnisse für $\nu_1 = 3{,}8317$ zusammengestellt werden, die in vielen Versuchen, die Grösse e zu verringern, gewonnen sind. Für die praktische Bildgüte haben die letzten Bruchteile von Verbesserungen zwar wenig Bedeutung; man muss in jedem Falle abwägen, wie weit man an das Optimum der Bildgüte herangehen darf. Dabei ist die mit der Welleninhomogenität notwendigerweise verbundene Lichtschwächung

nicht der einzige, wenn auch neben der Verringerung des Auflösungsvermögens meistens ein wichtiger Grund für ein Kompromiss.

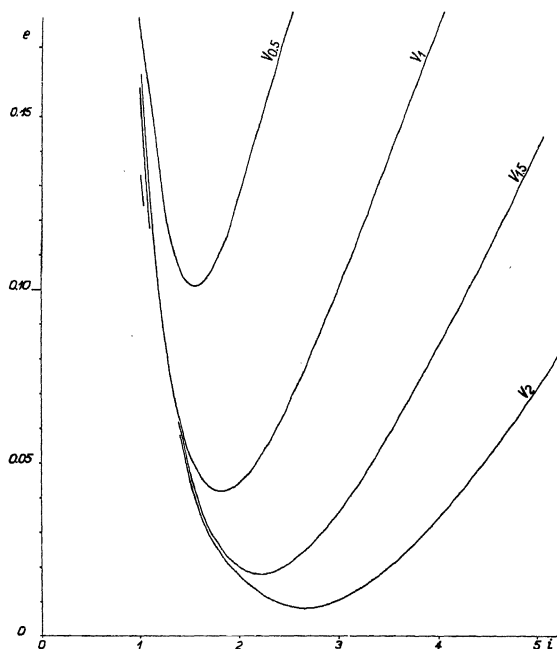



Fig. 1.

Bezüglich der Frage nach den Werten der Ordnungszahlen i, k, 1 kann man von der Erwägung ausgehen, dass für mehrgliedrige Systeme ein Herunterdrücken der Aussenenergie bei der angenommenen Form der Beugungsfunktion $\Sigma\, \alpha_n f_n(v)$ offenbar nur dadurch zu erzielen ist, dass die einzelnen Glieder zich z.T. kompensieren. Soll dies von einer gewissen Stelle v an geschehen, so muss offenbar das Glied mit der kleinsten Ordnungszahl in der Nähe dieser Stelle Null werden. Nur dann besteht ja für grössere v-Werte die Möglichkeit einer teilweisen Kompensation der negativen Werte des ersten und der noch positiven der folgenden Glieder. Wählen wir also als Bereich v_1, so muss die Reihe mit einem Gliede beginnen, dessen Ordnungszahl in der Nähe von 1 liegt.

Neben den Werten i, k werden angegeben

1) e.

2) das Streuverhältnis ε, definiert als das Verhältnis des Streuanteils zum Streuanteil der Welle mit $a(t) = 1$, also durch $\varepsilon = \frac{\quad}{f_0^2(v_1)}$.

3) das Verhältnis der Gesamtenergie E_0 zu *der* Energie, die durchgelassen würde, falls die ganze Öffnung die Durchlässigkeit der Mitte hätte, also

$$\eta \quad \frac{\Sigma\Sigma\ \alpha_i\alpha_k\ \nu_{ik}}{\Sigma\Sigma\ \alpha_i\alpha_k\ ik}$$

4. Der Krümmungsradius R_0 der (ev) Beziehung für $v = 0$.

$$R_0 = \frac{2\Sigma\Sigma\ \alpha_i\alpha_k\ \nu_{ik}}{\Sigma\Sigma\ \alpha_i\alpha_k}$$

I. Die $i, k, \ldots$ werden als gegebene Werte vorausgesetzt.

$i, k, \ldots$	$10^6 . e$	$10^5 . \varepsilon$	$10^5 . \eta$	$-10^4 . R_0$	$10^5 . \frac{\alpha i}{\Sigma\alpha}$	$10^5 . \frac{\alpha x}{\Sigma\alpha}$	$10^5 . \frac{\alpha l}{\Sigma\alpha}$	$10^5 . \frac{\alpha m}{\Sigma\alpha}$
$i = 1$	162215	100000	100000	20000	Normalfall		—	—
$i = 1\frac{1}{2}$	52538	32388	50000	22500	—	—	—	—
$i = 2$	44195	27245	33333	26667	—	—	—	—
$i = 1$, $k = 2$	36331	22397	38067	24015	22397	77603	—	—
$i = 1$, $k = 2$, $l = 3$	32806	20223	32337	24191	36539	33520	29941	—
$i = 1$, $k = 2$, $l = 3$, $m = 4$	32786	20212	31897	24192	35208	41476	16691	6626

Die ersten 3 Fälle sind nur des Vergleichs wegen aufgenommen und entsprechen nicht Grenzwerten vom e.

Aus den Tabellen ersieht man 1., dass der kleinste Wert von e oder ε wenig über dem 5. Teil des Normalwertes liegt. 2. Dass bei einer solchen Reduktion des Streuanteils nur 0,32 des Lichtes durch die Öffnung gehen, demnach 0,68 Verlust mit in Kauf genommen werden muss. 3. Dass allgemein durchgelassene Lichtmenge und Streu-

$i, k \ldots$ und Annahmen	Ergebnis	$10^6 \cdot e$	$10^5 \cdot \varepsilon$	$10^5 \cdot \eta$	$-10^4 . R_0$	$10^5 \cdot \frac{\alpha_i}{\Sigma\alpha}$	$10^5 \cdot \frac{\alpha_k}{\Sigma\alpha}$	$10^5 \cdot \frac{\alpha_l}{\Sigma\alpha}$
II. Eine Freiheit in den i, k wird neben den Koeffizienten für die Bestimmung des Grenzwertes e benutzt.								
i	$i =$ 1,82018	41859	25805	37874	25096	—	—	
i $k = i + 1$	$i =$ 1,15251	35864	22109	36751	24271	33536	66464	
$i = 1$ k	$k =$ 2,52155	32902	20283	32806	24187	39537	60463	
i $k = i + 1$ $l = i + 2$	$i =$ 1,02997	32796	20217	32207	24192	39292	30621	30088
$i = 1$ $k = 2$ l	$l \sim 3^5/_{12}$	32785	20211	31923	24192	34982	44097	20921
III. 2 Freiheiten in den i, k werden neben den α_i, α_k für den Grenzwert benutzt.								
i, k	$i \sim 1^1/_{12}$ $k \sim 2^8/_{12}$	32829	20238	32472	24196	46514	53486	

energie (e) bei einem „auf Bildgüte korrigierten" System nahezu den gleichen Gang haben. 4. dass die Krümmungsradien im Nullpunkte der (e, v) Beziehung für alle auf Bildgüte korrigierten Systeme wenig und mit Ausnahme des ersten Falles von II sehr wenig verschieden sind und 5. dass für jedes mehrgliedrige System die kleinste Ordnungszahl mit wachsender Gliederzahl gegen die 1 zu konvergieren scheint oder mit anderen Worten die unbekannte Amplituden-Funktion a für kleinste Streu-Energie am Rande einen von 0 verschiedenen Wert zu haben scheint. Selbstverständlich gilt alles dies nur unter der den Rechnungen zu Grunde liegenden Voraussetzung von $v = v_1 = 3{,}8317$. Dazu ist weiter zu bemerken, dass zwei für diesen Wert korrigierte Systeme für ein anderes v nicht die gleiche Rangfolge bezüglich Streu-Energie haben müssen, dass man vielmehr aus dem Verhalten von e für grosse v leicht beweisen kann, dass das Ungünstigste der korrigierten Systeme (Beispiel 1 in II) von einem bestimmten Werte v an notwendigerweise besser als jedes andere dieser Systeme sein muss. Da für das Verhalten von e oder ε für genügend grosse Werte von v nur die niedrigste Ordnungszahl i massgebend ist, müssen alle Systeme mit $i = 1$ von einem bestimm-

ten v-Werte an grössere e-Werte haben. Die (e, v)-Kurven zweier Systeme müssen sich also mindestens zweimal schneiden, falls das eine bei $v = v_1$ einen kleineren Wert von e, und zugleich eine niedrigere Ordnungszahl besitzt. Praktische Bedeutung haben diese Erwagüngen natürlich nicht, falls die 2te Schnittstelle erst bei sehr grossem v liegt.

Werte von $i < 1$ würden unendlich grossen Amplituden am Öffnungsrande entsprechen. Die Berechnung der B, E, e wird aber dadurch nicht gefährdet, solange $i > \frac{1}{2}$ ist.

Fig. 2 gibt die Beziehung zwischen log e und v für die 4 Fälle, dass das Beugungsbild durch

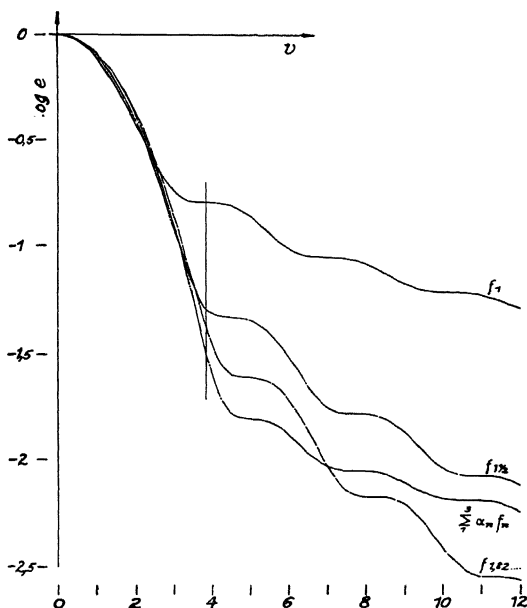



Fig. 2.

$$f_1, f_{1\frac{1}{2}}, f_{1,82018}, \quad \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 + \alpha_3 f_3$$

dargestellt wird; die beiden letzten sind für v_1 korrigiert.

Nach diesen zahlreichen Beispielen für den Bereich v_1 sollen noch einige einfache Fälle für 2 andere Bereiche gegeben werden.

Wir wählen zunächst als Bereich die Kreisfläche mit einem Radius gleich der ersten Nullstelle von $f_{1\frac{1}{2}}$, also $v_{1\frac{1}{2}} = 4{,}49341$. In Normalfalle liegt 0,156149 der Energie ausserhalb dieses Bereiches. Wir erhalten: (in der früheren Anordnung zusammengestellt):

IV							
i, k	$10^6\, e$	$10^5\, \varepsilon$	$10^5\, \eta$	$-10^4\, R_0$	$10^5\, \frac{\alpha i}{\Sigma\alpha}$	$10^5\, \frac{\alpha k}{\Sigma\alpha}$	$10^5\, \frac{\alpha l}{\Sigma\alpha}$
$i = 1$	156149	100000	100000	20000		Normalfall	
$i = 1\frac{1}{2}$	47190	30221	50000	22500	—	—	—
$i = 1\frac{1}{2}$, $k = 2\frac{1}{2}$	14912	9550	29386	27442	33919	66081	—
$i = 1\frac{1}{2}$, $k = 3$	12565	8047	27364	27353	50959	49041	—
$i = 1\frac{1}{2}$, $k = 3\frac{1}{2}$	11791	7551	25947	27122	60693	39307	—
$i = 1\frac{1}{2}$, $k = 2\frac{1}{2}$, $l = 3\frac{1}{2}$	11710	7499	25536	26973	66592	—12996	46404

Schliesslich wollen wir noch als Bereich die Kreisfläche mit einem Radius gleich der ersten Nullstelle von $f_2(v)$ wählen, also $v_2 = 5{,}13563$. Sie ist bekanntlich die Maximalstelle der Intensität des ersten Ringes für den Normallfall. Hier liegen bei einer homogenen Welle $\left\{1 + \left(\frac{v_2}{2}\right)^2\right\} f_0^2(v_2) = 7{,}59368\; f_0^2(v_2)$ der Energie ausserhalb des Bereiches v_2.

Für $i = 2$ erhalten wir $e = f_0^2(v_2)$, für $i = 3$, $e = 0{,}60664\; f_0^2(v_2)$.

V						
i, k	$10^6\, e$	$10^5\, \varepsilon$	$10^5\, \eta$	$-10^4\, R_0$	$10^5\, \frac{\alpha i}{\Sigma\alpha}$	$10^5\, \frac{\alpha l}{\Sigma\alpha}$
$i = 1$	132875	100000	100000	20000	Normalfall	
$i = 2$	17498	13169	33333	26667	—	—
$i = 2$, $k = 3$	6707	5047	23517	31514	41147	58 53

Wie man sieht, sinken die Streuanteile und Streuverhältnisse für $v_{1\frac{1}{2}}$ und v_2 auf noch viel kleinere Bruchteile als für v_1, z.B. für v_2 schon bei der einfachen Annahme eines zweigliedrigen Ausdrucks auf ungefähr den 20. Teil, dafür ist aber auch die Durchlässigkeit kaum $\frac{1}{4}$ Weiter ist auch das Auflösungsvermögen stark vermindert und deshalb muss noch mehr als für v_1 betont werden, dass man nicht ohne Rücksicht auf andere Wirkungen nur das Ziel der Verbesserung der Bildgüte im Auge haben darf.

Offengelassen ist bisher *die* Frage, ob die Annahme über die Form der Öffnungsamplitude a eine genügend allgemeine und der Aufgabe angemessene ist und ob bei anderer Wahl der Form gunstigere Ergebnisse erzielt werden können. Untersuchungen in dieser Richtung haben gezeigt, dass man die Form der Amplitude, ohne die obige Forderung endlicher geschlossener Ausdrücke für B und E aufzugeben, verallgemeinen kann. Es haben sich aber keine Vorteile für die Konzentration der Energie ergeben.

Als Endergebnis können wir feststellen: Das Ideal der Lichtkonzentration ist nicht erreicht worden, und kann auch nicht erreicht werden, aber die Verbesserung ist gross genug, um das neue Hilfmittel für hochwertige Instrumente zu verwenden.

Eingegangen 20. März 1935.

DAS EMISSIONS- UND ABSORPTIONSSPEKTRUM DES QUECKSILBERS BEI SEHR HOHEN DRUCKEN (BIS 300 ATM)

von W. DE GROOT

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven/Holland

Experimentell mitbearbeitet von C. BOL

Zusammenfassung

Es wurde die Absorptionsbreite der 2537-Linie des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Dichte und dem Absorptionsweg studiert und das Ergebnis zur Druckbestimmung in Superhochdruckquecksilberröhren bis etwa 300 Atm. verwendet. Die gefundenen Werte werden durch direkte Druckmessungen (bis 170 Atm.) bestätigt. Das Spektrum zeigt ein starkes Kontinuum das sich vom Ultraviolet bis in das infrarote Spektrum erstreckt. Die Spektrallinien werden zum Teil sehr diffus und (meistens nach Rot) verbreitert. Eine schmale Bande bei etwa 2275 Å wird in Absorption beobachtet, weiter die Absorptionsbanden bei 2300 Å.

Summary

The absorption of mercury vapour in the neighbourhood of 2537 Å has been observed as a function of the vapour density and the length of the absorption path. The results have been used to determine the pressure in high pressure mercury discharges up to 300 Atm. The values found in this way were checked by direct measurement of the pressure up to 170 Atm. The spectrum shows a strong continuum extending from the ultraviolet to the infrared part of the spectrum. The spectral lines become mostly very diffuse and winged in the direction of the red end of the spectrum. A narrow band at about 2275 Å and further the bands at 2300 Å are observed in absorption.

Das Emissionsspektrum der Quecksilberentladung bei Drucken von der Grössenordnung von 1 bis 3 Atmosphären ist in der letzten Zeit mehrmals untersucht worden [1]).

1) H. Krefft und M. Pirani, Zs. f. techn. Phys. **14**, 393 (1933).
W. Elenbaas, Physica, **1**, 211, 673 (1934), **2**, 46, (1935).
G. Déjardin, Journal de Physique et le Radium, **5**, 108—111, (1934).
Johnson, J. opt. Soc. am. **25**, 24 (1935).

Bekanntlich ist diese Entladung durch ihre Kontraktion ausgezeichnet. Die Entladungsbahn hat sich in der Röhre zusammengezogen, sodass die Entladung von einem dunklen Mantel umgeben ist. Beispiele bieten die Quarzquecksilberlampen (künstliche Hohensonne), und die in letzter Zeit für Zwecke der Strassenbeleuchtung entwickelten Lampen. Der Durchmesser der Röhren ist in diesen Fällen 10 bis 40 mm.

Das Spektrum dieser Entladung kennzeichnet sich durch zum Teil merklich verbreiterte Linien. Insbesondere erscheint die Resonanzlinie $6s^1S_0 — 6p^3P_1$ (2537 Å) merklich nach Rot verbreitert und oft deutlich umgekehrt infolge der Absorption im umgebenden Dampfmantel. Vor einiger Zeit ist es Herrn C. Bol gelungen, in Quarzröhrchen von beispielsweise 2 mm innerem und 6 mm äusserem Durchmesser Entladungen herzustellen, welche einen Spannungsgradienten aufweisen, der 10 bis 100 mal grösser ist als der Gradient der soeben erwähnten Entladungen. Zugleich war es möglich, eventuell unter Zuhilfenahme von Wasserkühlung, die Leistungsaufnahme pro cm der Entladungsbahn um ein Vielfaches zu steigern.

Da der Gradient bekanntlich mit der Dichte des Quecksilberdampfes zunimmt und die Temperatur der Entladungsbahn mit der Leistungsaufnahme steigt, wurde von vornherein vermutet, dass man in diesem Falle mit sehr hohen Drucken zu tun hatte. Die Abschätzung dieser Drucke war der Zweck der folgenden Untersuchungen.

2) Zuerst wurde das Spektrum der Entladung aufgenommen. Fig. 1 zeigt das Spektrum einer solchen Entladung bei verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Unterschrift zur Figur). Am auffallendsten ist das stark ausgeprägte Kontinuum von dem sich die zum Teil stark verbreiterten Linien kaum abheben, obgleich das Spektrum mit einem relativ schmalen Spalt aufgenommen wurde. Was weiter auffällt, ist die mit zunehmenden Spannungsgradienten einseitige (nach Rot) anwachsende Absorption der 2537-Linie. Ferner bemerkt man bei einer Wellenlange von etwa 2300 Å eine Reihe schmale Absorptionsbanden [1]). Bei einem bestimmten Wert des Gradienten hebt sich eine schmale Bande in der nähe der verbotenen Linie $6s^1S_0$ –

1) Die Beobachtungen an dieser Entladung stehen im engen Zusammenhang mit den Beobachtungen von Rayleigh. Proc. Roy. Soc. London A **108**, 262, (1925), **111**, 456, **112**, 14, (1926), **114**, 620, **116**, 702, (1927), **119**, 349, (1928), **125**, 1, (1929), **132**, 650, (1931). Vgl. auch H. Kuhn u. K. Freudenberg Zs. f. Phys. **76**, 38, (1932).

$6p^3P_2$ (2270 Å) deutlich vom Kontinuum ab. (Die Bande ist jedoch so schmal dass sie in der Reproduktion kaum sichtbar ist). Bei höherem Gradienten verschwindet allmählich das kurzwellige Ende des

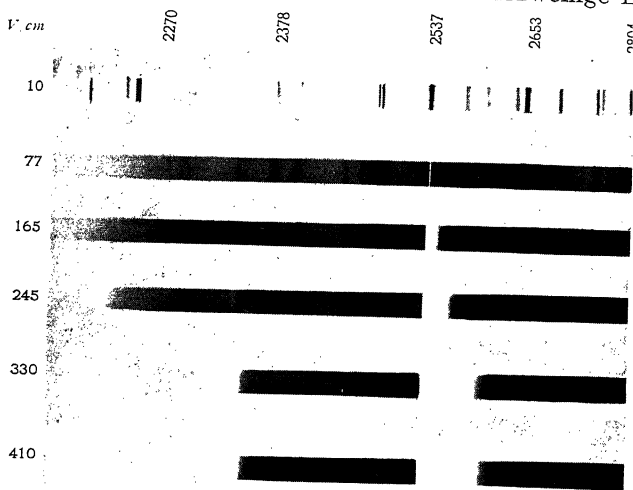



Fig. 1. Emissionsspektrum einer wassergekühlten Röhre 2/6 mm (negativ) Bogenlänge 24 mm. Strom etwa 1 Amp, 2200—2800 Å. Bei 245 V/cm Absorptionsbande 2276 Å, Banden 2300 Å. Einseitige Verbreiterung der Emissionslinien und der Absorptionslinie 2537 Å.

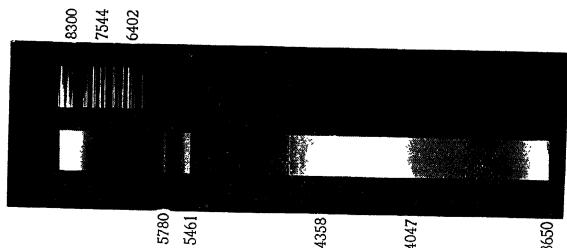



Fig. 2. Emissionsspektrum einer an der Luft (ohne künstliche Kühlung, brennenden Röhre (positiv). Strom etwa 0.5 Å, Spannung 400 V bei 1 cm Bogenlänge. Starke Rotverbreiterung der Linien 3650, 4047, 4358, 5461 und 5770/90 Å. Das kontinuierliche Spektrum, das sich vom U. V. bis ins Infrarot erstreckt, ist beim Auskopieren z. Teil unterdrückt. Vergleichsspektrum Neon-Niedervoltbogen.

Spektrums, wahrscheinlich weil es vom Absorptionsspektrum der kurzwelligen Resonanzlinie $6s^1S_0 — 6p^1P_1$ (1849 Å) aufgeschluckt wird. Auch die verschiedenartige Verbreiterung der verschiedenen Linien des Spektrums is auffallend. Diese und andere feinere Einzelheiten sollen noch weiter untersucht werden. Das Kontinuum breitet sich vom äussersten Quarzultraviolett nach Rot aus, es ist jedoch nicht in allen Teilen des Spektrums gleich hell. Fig. 2 zeigt eine Aufnahme des sichtbaren Teils des Spektrums, wobei die grüne und die gelben Linien stark verbreitert erscheinen. Die Aufnahme wurde auf infrarotempfindlicher Platte (Agfa 810) gemacht. Dabei erscheint in der Umgebung von 8000 Å eine Emissionsbande welche zum Teil durch die geringe Empfindlichkeit der Platte im Grünen und Gelben und durch die geringe Dispersion im Infraroten vorgetauscht wird und als ein Ausläufer des Kontinuums anzusehen ist.

3) Weil vermutte wurde, dass die Verbreiterung der Absorptionslinie 2537 zur Druckbestimmung herangezogen werden konnte, wurde diese Verbreiterung zuerst an Quecksilberdampf bekannter Dichte (ohne Entladung) studiert. Fig. 3 zeigt eine Aufnahme

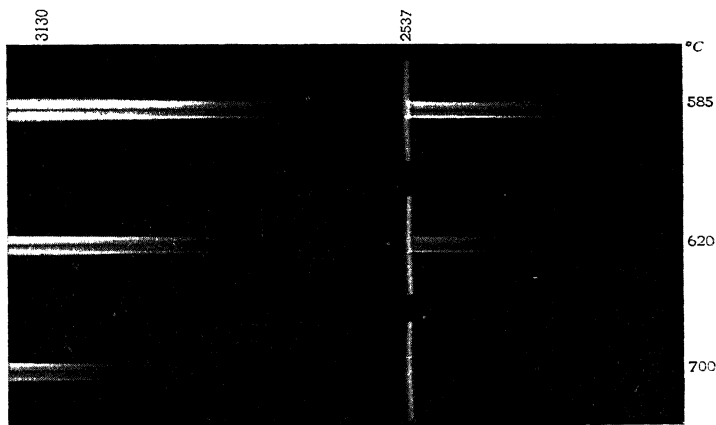



Fig. 3. Absorptionsspektrum des Quecksilbers ($l = 2$ mm) von 2300—3100 Å. Die Linien sind ein Vergleichsspektrum. Hintergrund: H_2-Röhre.

des Absorptionsspektrums von Quecksilberdampf bei einem Absorptionsweg von 2mm. Fig. 4 zeigt die allerdings sehr einfache Aufstellung

(für Einzelheiten siehe Unterschrift zur Figur). Auffallend ist auch in diesem Falle die allmähliche Aufzehrung des Spektrums von den kurzen Wellen her. Die Dichte des Dampfes in diesen Versuchen lässt sich aus der gemessenen Temperatur des Absorptionsgefässes ablei-

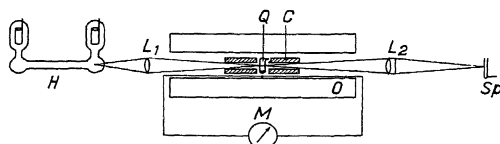



Fig. 4. Aufstellung zur Beobachtung des Absorptionsspektrums (vgl. Fig. 3) *H* Wasserstoffröhre, L_1 Quarzlinse, L_2 Quartzfluoritachromat, *O* Ofen, *Q* Quecksilbergefäss, *C* Chromeisenblock, *M* Millivoltmeter zum Thermoelement, *Sp* Spektrograph.

ten. Allerdings bestehen über diesem Dampfdruck bei Temperaturen von der Grössen-Ordnung von 1000°C gewisse Unstimmigkeiten, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher der Druck in Atmosphären nach verschiedenen Autoren [1]) angegeben ist.

TABELLE 1

	t (°C)	500	600	700	800	880	900	1000
p (Atm)	I.C.T.	8.0	22.3	50	103	160	178	288
"	M	8.0	22.3	50	100	155	172	270
"	B	6.8	21.3	44.6	83.2		140	251
"	C		22.5	50	102	162		

Wir werden die Formel der I.C.T. benutzen, zunächts weil sie die einfachste ist, und weiter weil bei noch höheren Temperaturen die bisher bekannten Werte (B e r n h a r d t) sich wieder dieser Formel nähern und sogar höhere Drucke aufweisen. Die Formel lautet:

$$^{10}\log p \text{ (Atm)} = 4{,}871 - 3.066/(t + 273)$$

Misst man auf der Platte die Breite b des Absorptions-Gebietes in B a l m e r einheiten (cm^{-1}), so findet man eine ungefähre Proportionalität zum Druck, wie aus den Tabellen 2a und 2b hervorgeht.

I.C.T.: nach Int. Crit. Tables III, 206, (1928).
M : nach M e n z i e s, L a n d o l t-B ö r n s t e i n E IIb 1292 (1931).
B : nach B e r n h a r d t, Phys. Zs. **26**, 265, (1925).
C : nach C a i l l e t e t, C o l a r d e a u u. R i v i è r e, C. R. **130**, 1585, (1900)

TABELLE 2*a*

(2 mm Absorptionsweg)						
t (°C)	406	532	583	620	700	Mittel
p (Atm) . . .	2.25	11.5	18.1	27	50	
b (cm^{-1}) . . .	141	1060	2120	3150	4950	
$(p/b) \cdot 10^2$ . .	(1.6)	1.08	1.10	1.16	1.09	1.08

TABELLE 2*b*

(4 mm. Absorptionsweg)					
t (°C)	444	523	583	619	Mittel
p (Atm).	3.9	10.3	19.1	26.5	
b (cm^{-1})	424	1550	2960	3750	
$(p/b) \cdot 10^2$	(1.1)	1.5	1.55	1.41	1.49

Das Verhältnis der Mittelwerte ist 1.4 oder nahezu $\sqrt{2}$ während die Absorptionswege sich wie 2 : 1 verhalten. Die tiefere Bedeutung dieses Ergebnisses werden wir im Folgenden besprechen.

4) Für die theoretische Diskussion des Beobachteten werden wir uns auf den etwas naiven Standpunkt der statischen Theorie stellen. Nach dieser Theorie lässt sich die Absorptionsverteilung ersetzen durch diejenige welche man bekommen würde, wenn alle Atome an ihren Plätzen fixiert wären. Die Verteilung lässt sich (Fig. 5) aus den Potentialkurven von 2 normalen Quecksilberatomen bzw. eines normalen und eines angeregten Atoms ablesen indem man die Absorption im Intervall ν, $d\nu$ der Anzahl Atompaare im Lichtweg proportional setzt für welche der Abstand der Kurven zwischen $h\nu$ und $h(\nu + d\nu)$ liegt. Ist dies der Fall für die Atomabstände r und $r + dr$, so ist

Fig. 5. Potentialkurven von 2Hg Atomen bzw. von einem normalen und einem angeregten Atom (schematisch).

$$\log (Io/I) = k \cdot n^2 \cdot l \cdot r^2 \cdot \frac{dr}{d\nu}$$

Darin ist I_0 die Einfallende, I die austretende Intensität, n die An-

zahl der Atome pro cm^3, l der Lichtweg, $f = \nu_0 - \nu$ wo ν_0 die Frequenz der ungestörten Linie darstellt, k irgendeine Konstante. Nimmt man an, dass die Grenze der Absorption dort beobachtet wird, wo $I/I_0 = \alpha$ (z.B. $= 0.01$), so kann man die Breite b bestimmen, indem

$$n^2 \, . \, l = (-\log \alpha/k) \; : \; (r^2 \, dr/df)_{f=b}$$

Da man schliesslich annehmen darf [1]), dass

$$\nu_0 - \nu = f = \text{const}/r^6$$

so findet man mit n (:) p/T:

$$(p/T) \sqrt{l} = \text{const. } b^{3/4}$$

In Fig. 6 haben wir den Wert von b gegen die Grösse 100 $(p/T) \sqrt{l}$

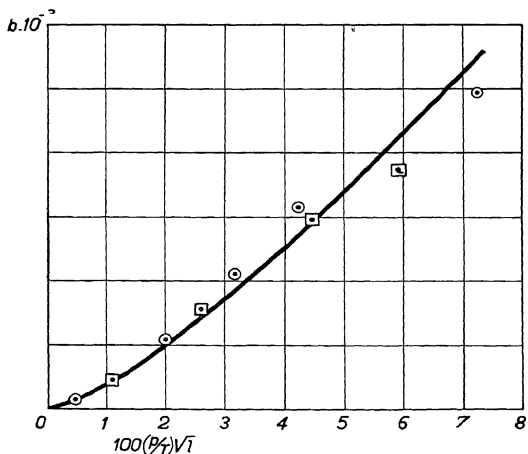



Fig. 6. Absorptionsbreite (in Balmereinheiten) der Linie 2537 als Funktion von $(p/T) \sqrt{l}$. Kreise: $l = 2$ mm. Quadrate: $l = 4$ mm. Die gezogene Kurve entspricht einer 3/4 Potenz.

(p At, T°K, l mm) aufgetragen. Man sieht, dass die Messungen der Tabellen $2a$ und $2b$ sich sehr gut in eine Kurve einreihen. Die Abweichung von der 3/4 Potenz (gezogene Kurve) ist nicht sehr bedeutend. Die Gültigkeit der Theorie der stillstehenden Atome ist in der letzten

1) H. Kuhn, Phil. Mag. **18**, 987, (1934).

Zeit öfters umstritten worden [1]), jedoch dürfte sie zur Bestimmung der Grenze der Absorption ausreichen [2]).

Die Bestimmung des Druckes aus der Absorptionsbreite im Spektrum der Entladung geschieht prinzipiell in folgender Weise: An die Stelle der Grösse $(p^2/T^2)\, l$ tritt das Integral

$$p^2 \int_1^2 dR/T^2 = p^2\, (R_2 - R_1)/T_1 T_2$$

wobei R_1 den Radius der Entladungsbahn, R_2 den inneren Radius der Röhre darstellt, T die von R abhängige Temperatur, wenn man annimmt dass T linear mit zunehmendem R abfällt. Stellt a den gemäss der Kurve Fig. 6, zu einem gemessenen b gehörigen Wert da, so ist

$$p = a\, [T_1 T_2/(R_2 - R_1)]^{1/2}$$

Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung von R_1 und T_1 bzw. T_2. Man kann R_1 abschätzen indem man die Entladung auf einen Schirm projiziert und berücksichtigt, dass durch die Brechung im Quarz der Durchmesser der Entladung etwas verkleinert abgebildet wird. R_2 ist ohne grobe Fehler (wegen der Brechung) nicht in dieser Weise zu ermitteln sondern direkt am Rohr zu bestimmen. Die Temperaturen sind einstweilen nur grössenordnungsmässig anzugeben. Mit $R_2 = 1$ mm, $R_1 = 0.6$ mm, $T_2 = 1000$, $T_1 = 10000$, findet man

$$p = 5000\, a$$

6) Es wird aus dem vorhergehenden deutlich, dass man aus der Beobachtung der Breite b sehr gut relative Werte des Druckes ableiten kann, dass jedoch die Absolutwerte bis auf etwa einen Faktor 2 unsicher sind. Von Herrn Bol wurde später eine Methode angegeben, den Druck direkt zu bestimmen, indem die Entladungsröhre mit einem geschlossenen Manometer verbunden wurde. Fig. 7 zeigt eine derartige Röhre. Sie hat ein Seitenrohr aus Quarz welches zu einer engen Kapillare (0.1 mm) ausgezogen ist. Die Gasfüllung ist in

1) W. Lenz, Zs. f. Phys. **25**, 299 (1924), **80**, 423 (1932).
Jablonski, Zs. f. Phys. **70**, 723 (1931), **83**, 139 (1933).
V. Weisskopf, Zs. f. Phys. **75**, 287 (1932).
H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387 (1932), **43**, 129 (1933).
H. Kuhn und F. London, Phil. Mag. **18**, 983 (1934).
H. Kuhn, Phil. Mag. **18**, 987 (1934).
2) Vgl. W. Minkowski Zs. f. Phys. **93**, 731, (1935).

diesem Falle 30—40 cm Neon (statt wie üblich wenige mm). Es wird angenommen, dass das Edelgas nicht von Einfluss ist. Geht die Entladung durch, so wird das Quecksilber in die Kapillare gepresst, und das Volumen des Gases abgelesen. Nachher wird die Kapillare abgebrochen, und mit einem Zeigermanometer unter Pressluft geeicht. Hierunter folgt ein Beispiel einer solchen Eichung.

p (at) . .	30	40	50	60	70	80	90	100	108
d (mm) . .	13.5	11.1	9.4	8.1	7.1	6.4	6.4	5.3	4.9
p d . . .	400	444	452	486	498	512	531	530	530

Der Gang des Produktes p.d. rührt hauptsächlich vom ungleichmässigen Querschnitt der Kapillare her. Das Zeigermanometer hatte eine Unsicherheit von höchstens ± 5 At.

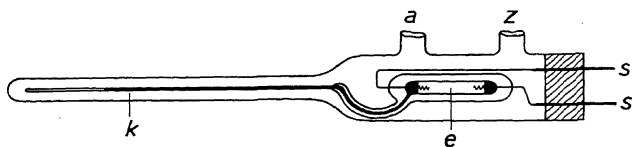



Fig. 7. Röhre (nach Bol) zur direkten Druckbestimmung in der Entladung. *a* und *z* Wasser-Ab- bzw. Zufuhr, *ss* Stromzuführungsdrähte, *e* Entladung, *k* Kapillare.

Es wurden an zwei solchen Röhren unabhängige Messungen ausgeführt, deren Resultate in Fig. 8 wiedergegeben sind. Wir vergleichen dieses Ergebnis mit der Spektralmessung, indem wir aus spektralen Beobachtungen den Wert von *a* bestimmen. Diese Beobachtungen wurden zum Teil (I) an denselben Röhren ausgeführt an denen die direkte Druckmessung vorgenommen wurde, zum Teil (II) an einer gewöhnlichen Röhre:

V/cm . .	185	285	385	485	585
I b (mm)	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0
IIb (mm)	3.0	5.0	7.5	10.0	13.0
b mittel .	3.0	5.5	8.2	11.0	14.0
b (Balmer)	420	770	1150	1550	1960
100 a . .	1.0	1.45	2.0	2.5	3.05
p (Atm) .	30	67	102	138	175
p/*a* . . .	3000	4600	5100	5500	5700

b (mm) ist der auf der photographischen Platte direkt gemessene Wert. Die Werte II sind bei den angegebenen Spannungen direkt gemessen worden, die Werte I sind einer Interpolationskurve entnommen. Der Proportionalitätsfaktor zwischen p und a zeigt sich annähernd konstant und von der richtigen Grössenordnung. Verwendet man für T_1 die Werte die dem dampfdruck p entsprechen, so kann man den Gang in dieser Zahlenreihe sehr gut aufheben. Die oben mitgeteilten Messungen beziehen sich wie die Unterschrift zu Fig. 8 zeigt, auf eine Wechselstrom-Entladung. Nachher wurden Messungen an Gleichstromentladungen angestellt. Dabei wurde als neues

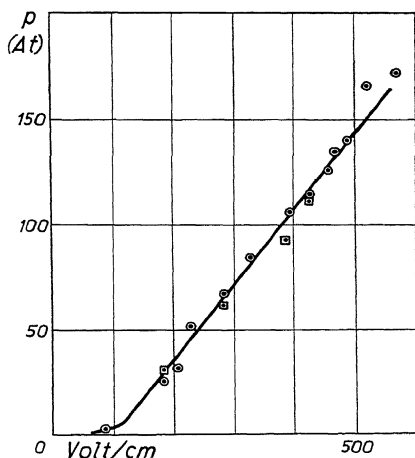



Fig. 8. Druck (Atm) als Funktion der Volt/cm von zwei Wechselstromentladungen; 2 mm innerer-, 6 mm äusserer Durchmesser der Röhre. Mit Wasser gekühlt. Strom 1 bis 1.5 A.

Ergebnis gefunden dass der Druck ausser vom Spannungsgradienten auch in geringerem Masse vom Strom abhängt. Diese Messungen wurden zusammen mit Herrn E l e n b a a s ausgeführt und von diesem nach einer geänderten Methode ausgedehnt, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Nachdem die ersten Wassergekühlten Röhren bis zu etwa 450 V/cm betrieben werden konnten, stellte sich später heraus, dass un-

ter Abänderung der Konstruktion und bei Luftkühlung Spannungsgradienten bis etwa 900 V/cm erreicht werden konnten, allerdings unter geringerer Energieaufnahme pro cm. Fig. 9 zeigt das Spektrum

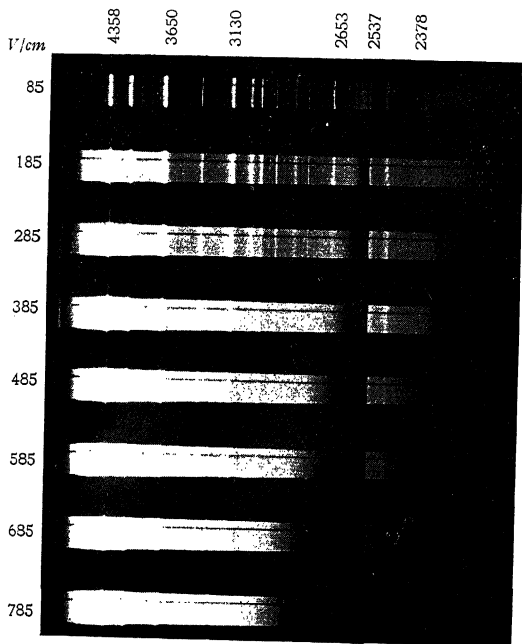



Fig. 9. Emissionsspektrum einer luftgekühlten Röhre 2/6 mm (positiv). 5400—2200 Å. Wechselstrom etwa 0.5 Amp. Allmähliche Zunahme der Absorptionsbreite der Linie 2537 Å.

einer solchen Röhre. Die Ausmessung der Absorptionsbreite unter Zuhilfenahme der in § 5 direkt gemessenen Werte lässt eine ungefähre Bestimmung des Druckes zu. Es stellte sich heraus, dass der Druck z.B. bei 800 V/cm nahe an 300 Atm. herankommt.

Eingegangen 24 März 1935.

Eindhoven, März 1935.

DIE ABBILDUNGSFEHLER DES KONKAVGITTERS UND IHRE HEBUNG

von F. ZERNIKE, Groningen

Schon bei der Einführung der Konkavgitter wurden von Rowland[1]) nicht nur die Fokaleigenschaften und der Astigmatismus des neuen Instruments berechnet, sondern auch die geringen übrig bleibenden Bildfehler zweiter und dritter Ordnung. Als spezielles Ergebnis fand er, dass der Fehler zweiter Ordnung (horizontale Koma) bei geeigneter Wahl von Objekt- und Bildentfernung (nämlich auf dem „Rowlandschen Kreis") verschwindet. Spätere Untersucher haben verschiedene neue Gitteraufstellungen angegeben, dabei aber den Komafehler kaum beachtet. Auch in den Lehrbüchern findet man nur selten einen Hinweis darauf. Nun hatte Rowland nur die Fehler in einer Ebene, d.h. unter Vernachlässigung von Furchenhöhe und Spalthöhe, berechnet. In der vorliegenden Arbeit wird sich aber ergeben, dass die Strahlen ausserhalb der Ebene zu weiteren störenden Fehlern (vertikale Koma, Kippfehler) Anlass geben, welche nur durch den starken Astigmatismus gewöhnlich nicht bemerkt werden. Sobald man aber, etwa durch Zylinderlinsen vor oder hinter dem Spalt, den Astigmatismus beseitigen will, treten diese Fehler stark hervor.

Im folgenden wird die geometrische Optik des Konkavgitters in einheitlicher Weise unter Benutzung der charakteristischen Funktion entwickelt. Es ergibt sich, dass alle Fehler zweiter Ordnung bei der Wadsworth'schen[2]) Aufstellung mit Kollimator verschwinden, während auf dem Rowlandschen Kreis die vertikale Koma durch einfache Kunstgriffe (Krümmung des Spaltes, Schiefstellen

---

1) H. A. Rowland Phil. Mag. (5) **16**, 197 (1883).

2) F. L. O. Wadsworth Astroph. J. **3**, 56 (1896), C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61** 641 (1897). Diese Aufstellung wurde schon seit 1900 von Zeeman viel benutzt, Arch. Néerl. (2) **5**, 237 (1900), später auch von Fabry und Buisson, J. de Phys. (41 **9** 940 (1908) und von Meggers und Burns, Sc. P. Bur. Stand. N° 441 (1922).

der Zylinderlinse) gehoben werden kann. Es wird zuletzt eine experimentelle Methode zur Nachprüfung des Korrektionszustandes angegeben.

1. *Weglänge und Abbildung.* Wir wählen rechtwinklige Koordinaten (Fig. 1) so dass die Gitterfläche die yz-Ebene berührt und die Furchen parallel der z-Achse laufen. Der Krümmungsmittelpunkt M hat daher die Koordinaten $(R, 0, 0)$, ein Punkt A im Spalt sei durch (x, y, z) gegeben, ein Punkt A' in der Bildfläche durch (x', y', z'), ein Punkt P auf dem Gitter durch (ξ, p, q). Die optische Weglänge ist dann einfach gleich $AP + PA'$, und durch Anwendung des Fermat schen Satzes auf diese Grösse wird man die Abbildung im direkten Bild finden. Um die Gitterwirkung der Furchen in Rechnung zu setzen, bedenke man, dass im Spektrum m-ter Ordnung die Weglänge zwischen Objekt und Bildpunkt beim Verschieben von P von einer Furche zur nächsten um $m\lambda$ zunimmt, bei Verschieben um die Längeneinheit daher um $Nm\lambda$, wenn N Furchen auf das cm liegen. Für die weitere geometrisch optische Betrachtung nehmen wir deshalb als zu variierenden Ausdruck (als charakteristische Funktion)

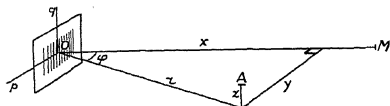



Fig. 1.

$$V = AP + PA' + Nm\lambda p$$

wo zugleich zum Ausdruck gebracht ist, dass die Furchen entlang der Sehne p äquidistant sind. Für gekrümmte oder ungleichmässig geteilte Furchen müsste man p durch $f(p, q)$ ersetzen.

Es ist jetzt V nach steigenden Potenzen von p, q, z und z' zu entwickeln. Dabei ersetzen wir x, y und x', y' durch Polarkoordinaten r, φ bezw. r', φ'. Es ist

$$V = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-p)^2 + (z+q)^2} + \\ + \sqrt{(x-\xi)^2 + (y'-p)^2 + (z'+q)^2} + Nm\lambda p \quad (1)$$

$$x = r\cos\varphi, \quad y = r\sin\varphi, \quad x' = r'\cos\varphi', \quad y' = r'\sin\varphi'$$

und, weil P auf der Kugelfläche mit Radius R liegt,

$$(R-\xi)^2 + p^2 + q^2 = R^2 \text{ daher } \xi = \frac{1}{2R}(p^2 + q \quad (2)$$

bis auf Terme vierter Ordnung in p und q, welche wir weiter überall vernachlässigen werden. In derselben Näherung (Terme bis zum vierten Grade in p, q, z, z') wird die erste Wurzel in (1)

$$r - \sin\varphi \cdot p + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\varphi}{r} - \frac{\cos\varphi}{R}\right) p^2 + \tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{\cos\varphi}{R}\right) q^2 - \frac{1}{r} qz$$

$$+ \frac{1}{2r} z^2 + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin\varphi\cos^2\varphi}{r^2} - \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{rR}\right) p^3 +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin\varphi}{r^2} - \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{rR}\right) pq^2 - \frac{\sin\varphi}{r^2} pqz + \frac{\sin\varphi}{2r^2} pz^2$$

und

$$V = r + r' - (\sin\varphi + \sin\varphi' - Nm\lambda)p + V_2 + V_3$$

wo nur die Glieder nullter und erster Ordnung ausgeschrieben sind. Nach Fermat liegt der Punkt A' auf dem zu AP konjugierten Bildstrahl, wenn $\partial V/\partial p = 0$, $\partial V/\partial q = 0$ ist. Für den Hauptstrahl (P in O) in der horizontalen Symmetrieebene ($z = 0$) muss daher sein

$$\sin\varphi + \sin\varphi' = Nm\lambda, \tag{3}$$

die bekannte Beziehung für die Beugungswinkel. Wir wählen im folgenden φ und φ' stets so, dass sie dieser Bedingung genügen. Wir haben dann durch Verschwindenlassen der Glieder erster Ordnung erreicht, dass A' auf dem Hauptstrahl liegt. Durch Änderung von r' muss es weiter möglich sein, auch benachbarte Strahlen durch A' gehen zu lassen, so dass A' der Bildpunkt von A wird (Fokussierung). In der Symmetriebene braucht man dazu nur den Koeffizienten von p^2 zum verschwinden zu bringen. Man findet

$$\frac{\cos^2\varphi}{r} - \frac{\cos\varphi}{R} + \frac{\cos^2\varphi'}{r'} - \frac{\cos\varphi'}{R} = 0. \tag{4}$$

In symmetrischer Weise genügt man dieser Bedingung, indem man $r = R\cos\varphi$, $r' = R\cos\varphi'$ nimmt. A und A' liegen dann auf dem „Rowland schen Kreis'', welcher MO zum Durchmesser hat. Im folgenden werden diese Werte von r und r' gewöhnlich eingesetzt werden.

Um den Strahlengang im vertikalen Hauptschnitt zu bestimmen, setzen wir $\partial V/\partial q = 0$ und erhalten

$$\left(\frac{1}{r} - \frac{\cos\varphi}{R} + \frac{1}{r'} - \frac{\cos\varphi'}{R}\right) q - \frac{z}{r} - \frac{z'}{r'} = 0. \tag{5}$$

Die Fokussierung ist erreicht, wenn die Schnitthöhe z' nicht von q abhängt, also wenn

$$\frac{1}{r} - \frac{\cos\varphi}{R} + \frac{1}{r'} - \frac{\cos\varphi'}{R} = 0. \tag{6}$$

Will man eine stigmatische Abbildung erhalten, so müssen die Bedingungen (4) und (6) zugleich bestehen. Ihre Differenz ergibt dann $\sin^2\varphi/r = \sin^2\varphi'/r'$. Bei der Aufstellung mit Kollimator nach Wadsworth wird das dadurch erreicht, dass man $r = \infty$, $\varphi' = 0$ wählt.

In anderen Fällen, so auf dem Rowlandschen Kreis, hat man Astigmatismus. Jeder Punkt des Spaltes gibt dann im Bilde eine vertikale Linie, deren Länge aus (5) erhalten wird, oder umgekehrt: in jedem Punkt einer Spektrallinie kommen Lichtstrahlen von einem vertikalen Abschnitt des Spaltes zusammen. Schreiben wir (5) einfacher

$$z = hq - \frac{r}{r'} z' \tag{5a}$$

wo speziell auf dem Rowlandschen Kreis

$$h = \cos\varphi\,(\sin\varphi\,\mathrm{tg}\,\varphi + \sin\varphi'\,\mathrm{tg}\,\varphi')$$

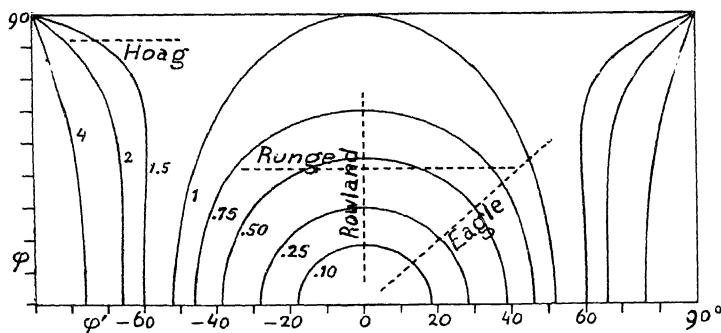



Fig. 2. Verhältnis h der astigmatischen Spalthöhe zur Furchenhöhe.

so ist dieser Abschnitt gleich h mal der Höhe der Furchen H. h gibt also ein Mass für den Astigmatismus. In Fig. 2 ist h in seiner Abhän-

gigkeit von φ und φ' graphisch dargestellt. Gleichzeitig sind in dieser Figur die verschiedenen Benutzungsweisen des Gitters eingetragen. Für grössere Winkel kan h z.B. gleich eins werden. Man müsste dann den Spalt gleich lang wie die Furchen machen um eine Verringerung der Intensität durch den Astigmatismus zu vermeiden. Das ist tatsächlich oft empfohlen worden. Wir werden aber weiter unten sehen, dass dadurch die Schärfe der Spektrallinien sehr leidet.

2. *Die Bildfehler.* Die Glieder dritter Ordnung, V_3, bestimmen die Bildfehler niedrigster, also zweiter Ordnung. Ist $\partial V/\partial q \neq 0$, so bedeutet das, dass die austretende Wellenfläche $V =$ const. nicht senkrecht auf PA' steht, sondern dass ihre Normale, der wirkliche Strahl, den kleinen Winkel $\partial V/\partial q$ mit PA' macht. Der Strahl schneidet die Auffangfläche daher an einer um $\Delta z' = r' \, \partial V/\partial q$ über A' gelegenen Stelle. Für $\partial V/\partial p \neq 0$ wird die horizontale Verschiebung $\Delta t'$ des Schnittpunktes, da p sich auf die Wellenfront als $p \cos \varphi'$ projiziert

$$\Delta t' = \frac{\partial V}{\cos \varphi' \; \partial p}$$

Es interessiert uns der Wert von $\partial V/\partial q$ nicht weiter, weil er kleine Bildfehler in vertikaler Richtung gibt, welche die Schärfe der Spektrallinien nicht beeinträchtigen.

Für die Fehler in horizontaler Richtung geben die Terme mit p^3

$$\Delta t_1' = \frac{3r'}{2\cos\varphi'}\left(\frac{\sin\varphi\cos^2\varphi}{r^2} - \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{rR} + \frac{\sin\varphi'\cos^2\varphi'}{} - \frac{\sin\varphi'\cos\varphi'}{r'R}\right)p^2$$

$$= \frac{3r'p^2}{2\cos\varphi'}\left(\frac{\sin\varphi}{r} - \frac{\sin\varphi'}{r'}\right)\left(\frac{\cos^2\varphi}{r} - \frac{\cos\varphi}{R}\right) \qquad (9)$$

wo (4) benutzt ist. Dieser Fehler ist proportional mit p^2, daher einseitig, eine Art Koma. Wir wollen ihn *horizontale Koma* nennen, der analoge Fehler proportional mit q^2 heisse dann vertikale Koma. Für ein genaues Ausmessen von Spektrallinien ist es unbedingt nötig, dass er genau gehoben ist. Offenbar kann man Δt_1 auf zweierlei Weise zum Verschwinden bringen, *erstens* indem man $r = R \cos \varphi$ nimmt, also den Spalt auf den Rowlandschen Kreis stellt. Dadurch verschwindet der Fehler unabhängig von φ, d.h. das ganze Spektrum ist davon frei. Dieser schon von Rowland gefundene Fall wird deshalb allgemein benutzt. Zweitens kann mann

$\sin\varphi/r = \sin\varphi'/r'$ machen. Hierhin gehört die W a d s w o r t h'sche Aufstellung, für welche wie schon oben erwähnt, $r = \infty$, $\varphi' = 0$ ist. Auch in diesem Fall ist also der Komafehler, wenn auch nur an einer Stelle des Spektrums, nämlich in der Gitternormale, gehoben. Das scheint bis jetzt in der Litteratur nicht erwähnt zu sein.

Die übrigen Fehler zweiter Ordnung verursachen eine horizontale Abweichung

$$\Delta t_2' = \frac{r'}{2\cos\varphi'}\left[\left\{\frac{\sin\varphi}{r}\left(\frac{1}{r} - \frac{\cos\varphi}{R}\right) + \frac{\sin\varphi'}{r'}\left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos\varphi'}{R}\right)\right\} q^2 \cdot \right.$$
$$\left. - \frac{\sin\varphi}{r^2}(2qz - z^2) - \frac{\sin\varphi'}{r'^2}(2qz' - z'^2)\right] \qquad (10)$$

Hier ist gleich zu bemerken, dass im W a d s w o r t h'schen Fall auch diese Fehler alle verschwinden. Um den R o w l a n d schen Fall weiter zu diskutieren bedenke man, dass q, z und z' keine unabhängigen Variablen, sondern durch (5a) verknüpft sind. Die Variable z' in der Bildebene wird man natürlich beibehalten. Ob q oder z zu eliminieren ist, hängt von der Begrenzung des Lichtbündels ab. Bei genügend hohem Spalt (d.h. $> hH$) wird die Höhe der Gitterfurchen, also der Spielraum von q, die Grösse der Fehler bestimmen. Durch Eliminieren von z und einsetzen von $r = R\cos\varphi$, $r' = R\cos\varphi'$ erhält man

$$\Delta t_2' = \frac{1}{2R}(\sin\varphi'\,\mathrm{tg}^2\varphi' + \sin^2\varphi'\,\mathrm{tg}^2\varphi'\sin\varphi - \sin\varphi'\,\mathrm{tg}\,\varphi'\sin^2\varphi - \sin^3\varphi)\,q^2 -$$
$$- \frac{1}{R\cos\varphi'}(\mathrm{tg}\,\varphi' + \sin\varphi'\,\mathrm{tg}\,\varphi'\sin\varphi - \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi)\,qz', \quad (11)$$

wo der Term mit z'^2 weggelassen ist, weil er offenbar nur eine Krümmung der Spektrallinien, nicht eine Unschärfe bedeutet.

3. *Die vertikale Koma.* Der mit q^2 proportionale Term in (11), die vertikale Koma, sei insbesondere betrachtet. Wir schreiben abgekürzt für den ersten Term von (11)

$$\Delta t_2' = \frac{g}{2R}q^2 \qquad (11a)$$

Dieser Fehler ist prinzipiell weniger störend als die horizontale Koma, da man ihn durch Abblenden des Gitters bis auf einen schmalen horizontalen Streifen immer beliebig herunterdrücken kann ohne

das Auflösungsvermögen zu beeinträchtigen. Wegen des Lichtverlustes wird man dieses Mittel aber möglichst vermeiden. In Fig. 3 ist der Wert des Ausdrucks g graphisch dargestellt. Für die grössten

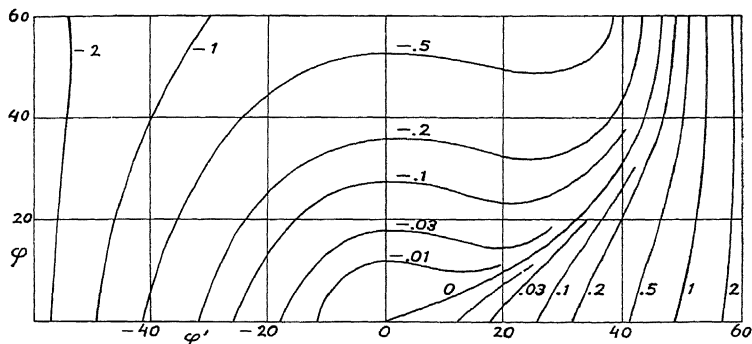



Fig. 3. Vertikale Koma. Koeffizient g von $q^2/2R$.

Rowlandschen Gitter geht q z.B. bis 3,75 cm, p bis 7 cm (geteilte Fläche 7,5 × 14 cm) bei 640 cm Radius. Der Einheit in Fig. 3 entspricht dann eine Unschärfe $\Delta t_2'$ von 0,11 mm. Arbeitet man etwa bei 3000 Å, so ist die Beugungsunschärfe 0,014 mm. Man wird für g also etwa Werte bis 0,10 zulassen. Nach der Figur müssen die Beugungswinkel φ und φ' dazu unter ungefähr 25 Grad bleiben.

Für grössere Beugungswinkel ist der Spalt gewöhnlich nicht so hoch beleuchtet, dass jeder Punkt einer Spektrallinie Licht von der ganzen Gitterfläche erhält, d.h. die Begrenzung wird durch die Spalthöhe gegeben. Durch Eliminieren von q erhällt man aus(10) und (5)

$$\Delta t_2' = \frac{\delta}{2Rh^2} \qquad \cdot \frac{1}{Rh^2} \frac{\sin\varphi \sin\varphi'}{\cos^2\varphi'} (\sin\varphi + \sin\varphi')\, zz' \qquad (12)$$

In Fig. 4 ist der Koeffizient von $z^2/2R$ graphisch dargestellt. Hat man bei dem obigen grossen Gitter z.B. eine Spalthöhe von 1,8 cm, so entspricht der Einheit in Fig. 4 ein Fehler von 7 μ. Es wäre diese Spalthöhe für $\lambda = 3000$ also etwa brauchbar ausserhalb der Kurve 1,5 in der Figur. Die Niveaulinien für diesen Fehler geben daher sogleich die zulässige Spalthöhe an. Diese ist für $R = 640$ cm in der Figur angegeben, wenn ein Fehler von 10 μ zugelassen wird. Innerhalb der Kurven + 0,10 und — 0,10 aus Fig. 3 liegt der Fehler auch ohne Begrenzung der Spalthöhe unter der angegebenen Grenze. All-

gemein ist beim praktischen Gebrauch dieser beiden Figuren zu beachten, dass diejenige zu benutzen ist, welche den kleinsten Fehler gibt.

Der mit zz' proportionale Fehler sei *Kippfehler* genannt. Er ist Null

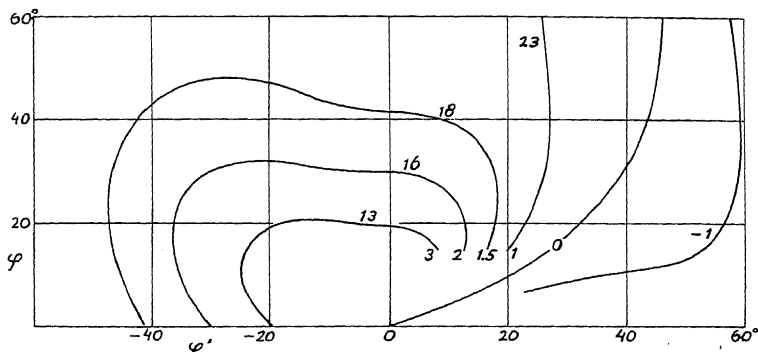



Fig. 4. Vertikale Koma. Untere Zahlen: Koeffizient von $z^2/2R$. Obere Zahlen: zulässige Spalthöhe in mm.

in der Mitte der Spektrallinien und ist schon deshalb weniger störend. Er verschwindet nach (12) wenn $\varphi = 0$ oder $\varphi' = 0$ ist, insbesondere also bei der R o w l a n d-A b n e y'schen Aufstellung.

4. *Hebung der Koma durch Spaltkrümmung.* Der Astigmatismus hat zur Folge, dass ein gekrümmter Spalt — wie auch ein schiefstehender — unscharfe Spektrallinien gibt. Hat der Spalt in der Ebene senkrecht auf r einen Krümmungsradius ρ, so ist der Punkt z des Spaltes dadurch um $z^2/2\rho$ horizontal verschoben. Nun gibt eine tangentielle Verschiebung Δt des Spaltes, wie man aus (3) findet, eine Verschiebung $\Delta t'$ des Bildes

$$\Delta t' = -\frac{r'}{r}\frac{\cos\varphi}{\cos\varphi'}\Delta t \tag{13}$$

so dass auf dem R o w l a n d schen Kreis einfach $\Delta t' = -\Delta t$ wird. Dadurch wird der ganze mit z^2 proportionale Fehler

$$\Delta t' = \qquad \frac{\quad}{2\rho} \qquad \frac{\quad}{2Rh^2} z^2$$

und dieser verschwindet, wenn man

$$\frac{g}{h^2} \quad \frac{1}{R} \tag{14}$$

nimmt. Die Fig. 4 gibt also unmittelbar das Verhältnis der erforderten Spaltkrümmung zur Krümmung des Gitters. Man wird praktisch den Spalt eine mittlere Krümmung geben, so dass etwa in der Mitte des Spektrums der Fehler verschwindet. An anderen Stellen wird er dann ziemlich klein bleiben und ist für jeden speziellen Fall aus Fig. 4 abzulesen.

Es ist in einfacher Weise möglich, einen Spalt mit einstellbarer Krümmung zu erhalten. Man setzt dicht hinter den Spalt einen schmalen Streifen einer Zylinderlinse — oder zur Not einer gewöhnlichen sphärischen Linse — welche um eine Achse parallel zum Spalt drehbar ist. Durch Schiefstellen der z.B. positiven Linse wird die Mitte des Spaltes durch die grössere Glasdicke weiter verschoben gesehen als die Ränder. Dieser Effekt ist leicht wie folgt zu berechnen. Dreht man eine Platte der Dicke d um einen kleinen Winkel δ aus dem senkrechten Stand heraus, so wird der Strahl im Glas um den Winkel $(1 - 1/n)\,\delta$ gedreht, die parallele Verschiebung wird also $d\,(1 - 1/n)\,\delta$. Für grössere Winkel gilt eine verwickelte Formel, welche aber bis 45° auf ein Prozent genau durch $d\,(1 - 1/n)\,\mathrm{tg}\,\delta$ ersetzt werden kann. Für eine Zylinderlinse wird in einer Höhe z die Dicke $d = d_0 - z^2/2\rho = d_0 - z^2/2(n - 1)f$ und die Verschiebung daher, abgesehen von einer Konstante

$$\Delta t = \frac{z^2}{2nf}\,\mathrm{tg}\,\delta \tag{15}$$

Der Krümmungsradius des Spaltbildes wird daher $nf/\mathrm{tg}\,\delta$ so dass Radien bis etwa $2f$ herunter leicht erreichbar sind.

5. *Zylinderlinse zwischen Spalt und Gitter.* Man hat oft versucht, das Konkavgitter stigmatisch zu machen. Ausser der oben erwähnten Aufstellung mit Kollimator kommt die Anwendung von Zylinderlinsen in Betracht. Man kann z.B. nach Runge und Mannkopf[1]) durch Zylinderlinsen vor dem Spalt die Lichtquelle auch in der Vertikalebene auf die Platte abbilden und so den Astigmatismus virtuell aufheben. Um die Gitterfläche voll auszunutzen, wird man auch hier dem Spalt die oft grosse Höhe hH (§ 2) geben müssen. Nach dem obigen wird die störende vertikale Koma dann durch Spaltkrümmung zu heben sein.

1) C. Runge und R. Mannkopf, Z. f. Physik. 45, 13 (1927).

Will man den Spalt selbst punktweise auf die Platte abbilden, so muss die Zylinderlinse hinter dem Spalt, am einfachsten zwischen Spalt und Gitter stehen. Man wird die Zylinderachse horizontal stellen so dass die Linse für den Strahlengang in den horizontalen Ebenen nur wie eine planparallele Platte wirkt. Damit die Linse nicht allzugross zu sein braucht, kann man sie etwa auf ein Drittel der Entfernung Spalt-Gitter setzen. Dadurch braucht die Breite der rechteckigen Linse nur ein Drittel der Gitterbreite zu sein (wodurch man für ein grosses Gitter mit 4 bis 5 cm Breite auskommt). Die Höhe der Linse muss aber etwa gleich der Furchenhöhe sein, wenigstens wenn man bei grösseren Beugungswinkeln arbeiten will, wo h bis 1 geht. Bei diesem Wert wird man offenbar die Linse um ihre Brennweite vom Spalt entfernen müssen, während für kleinere h die Entfernung geringer wird. Für ein grosses Gitter mit $R = 640$ cm sind Brennweiten zwischen 1 und 2 m geeignet. Kurze Brennweiten haben den Nachteil, dass das Bild des Spaltes auf der Platte dadurch in vertikaler Richtung stark vergrössert wird.

Bei der stigmatischen Einstellung fällt nun die Möglichkeit weg, durch Spaltkrümmung etwas anderes als eine Krümmung der Spektrallinien zu erzielen. Um die vertikale Koma zu heben kann man nun in diesem Fall die Zylinderlinse um eine vertikale Achse drehen. Fig. 5 gibt einen Vertikalschnitt durch Spalt und Zylinderlinse.

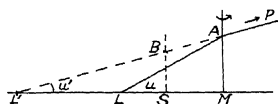



Fig. 5.

Es ist $L'LM$ die optische Achse, LA ein einfallender, $L'A$ ein austretender Lichtstrahl mit Einfallshöhe $AM = q'$. Die Linse werde um den Winkel δ um MA gedreht. Die optische Weglänge V von L bis zu einem entfernten Punkt P ist bei nicht gedrehter Linse ein Minimum für den Strahl LAP in der Zeichenebene. Ein Punkt Q auf der Linsenfläche sei durch die Koordinaten q', und p' senkrecht zur Zeichenebene, gegeben. Bei der Drehung verschiebt Q sich in der Richtung der optischen Achse um p' tg δ. Die Weglänge LQ bis zur Linse nimmt dadurch um p' tgδ cos$u$ zu, dieselbe hinter der Linse um p' tgδ cosu' ab, die Änderung von V wird also

$$V(\delta) - V(o) = p' \,\mathrm{tg}\delta\, (\cos u - \cos u') = -\tfrac{1}{2}\, p' \,\mathrm{tg}\delta\, (u^2 \ldots) \quad (16)$$

Der austretende Strahl ist dadurch um einen Winkel $\partial V / \partial p'$ aus der Zeichenebene heraus gedreht (Vgl. § 3 Anfang). Steht der Spalt

in S, $SM = a$, so entspricht dieser Drehung eine horizontale Verrückung von B um

$$\Delta t'_B = -a \frac{\partial V}{\partial p'} = \tfrac{1}{2}\, a \operatorname{tg} \delta\, (u^2 - u'^2) = \tfrac{1}{2}\, q'^2 \operatorname{tg} \delta \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s'^2}\right) \tag{17}$$

wo die Entfernungen von Objekt und Bild, $LM = s$, $L'M = s'$ eingeführt sind. Zu diesem Ergebnis ist noch die oben berechnete Parallelverschiebung (15) hinzuzufügen, wo statt z nun q' zu setzen ist.

Es sei die Rechnung für den hier speziell interessierenden Fall weitergeführt, dass wir nur Strahlen betrachten, die zur Mitte der Spektrallinie ($z' = 0$) gehen und dass für diese $s = a$ gemacht ist, d.h. dass die Zylinderlinse die Abbildung stigmatisch macht. Es wird dann $q' = fz/a$ und

$$\Delta t = \frac{(2 + 1/n)f - a}{2a^2} \operatorname{tg} \delta \,.\, z^2 \tag{18}$$

Das Schiefstellen der Zylinderlinse hat daher genau denselben Effekt wie früher eine Spaltkrümmung. Wählt man δ so, dass der Koeffizient von z^2 gleich $g/2Rh^2$ wird, (Formel (12)) so ist die vertikale Koma gehoben.

Bei dieser Aufstellung ist es nun weiter möglich, auch den Kippfehler zu heben. Wenn die Zylinderlinse dem Spalt genähert wird ($a < s$), so dass der Astigmatismus nicht völlig gehoben ist, so hat eine Spaltkrümmung noch Einfluss auf vertikale Koma und Kippfehler, und zwar auf erstere proportional $(s - a)^2$, auf den letzteren proportional $s - a$. Bei einem Spalt von fest gegebener Krümmung kann man daher leicht $s - a$ so einstellen, dass der Kippfehler verschwindet, während nachher die Zylinderlinse durch Schiefstellen die Koma zu heben erlaubt.

6. *Prüfungsmethode.* Es sei zuletzt eine experimentelle Methode angegeben, welche die oben angeführten Gitterfehler und deren Hebung nachzuweisen gestattet. Wir behandeln zuerst die R o w l a n d sche Anordnung ohne Zylinderlinse. Die Abbildung ist dann astigmatisch. Es wird nun kurz vor der Bildebene ein horizontaler Schlitz in den Strahlengang gebracht. Dadurch erscheinen in der Bildebene sehr kurze Spektrallinien, in welchen jeder Punkt Strahlen bestimmter Neigung gegen die Horizontalebene entspricht und daher auch einem bestimmten Punkte des Spaltes zugeordnet ist.

Der Schlitz spielt hier gewissermassen die Rolle einer Zylinderlinse, welche das Bild stigmatisch macht, ist aber einer Linse vorzuziehen, da er keiner Justierung bedarf. Offenbar wird der Spalt in vertikaler Richtung durch den Schlitz wie durch eine Lochkamera stark (z.B. $50\times$) verkleinert „abgebildet'', während nach (13) die horizontale Vergrösserung gleich eins ist. Die Fehler treten dadurch deutlich hervor. Steht z.B. der Spalt nicht genau parallel den Gitterfurchen, so wird im Bild der Tangens des Neigungswinkels $50\times$ vergrössert gesehen. Dies ermöglicht die genaue Parallelstellung von Spalt und Furchen.

Die vertikale Koma, welche eine horizontale Verschiebung proportional dem Quadrat der Höhe z im Spalt bedeutet, erscheint jetzt als eine starke Krümmung der sehr kurzen Spektrallinien. Auch eine wirkliche Krümmung des Spaltes wird selbstverständlich in derselben Weise verstärkt gesehen. Man sieht dadurch ohne weiteres ,dass die vertikale Koma sich durch Spaltkrümmung heben lässt.

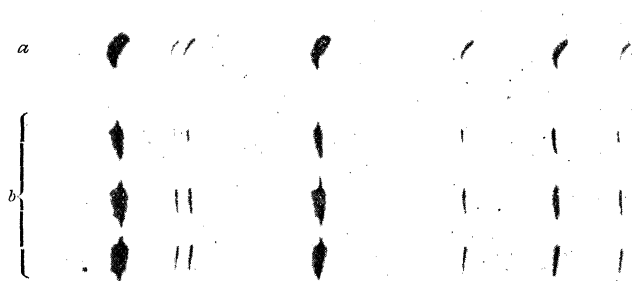



Fig. 6. *a* Krümmung durch vertikale Koma, *b* Schiefe oben und unten durch geringen Kippfehler. Siebenfache Vergrösserung, die horizontalen Spektren ausgeschnitten und zusammengefügt.

Stellt man den Schlitz nicht in der Symmetrieebene, $z' = 0$, sondern höher oder tiefer, so kommt auch der mit zz' proportionale Kippfehler zur Wirkung, und zwar offenbar als eine Neigung der Spektrallinien proportional mit der Höhenverstellung des Schlitzes. Praktisch konnten durch Aufnahmen hinter einem Schirm mit sieben je 6 mm über einander liegenden Schlitzen beide Fehler auf einer Platte vereinigt werden. Fig. 6 ist eine Vergrösserung einer solchen Aufnahme.

Betrachten wir nun die Aufstellung mit Zylinderlinse zwischen Spalt und Gitter, welche so gestellt sei dass die Abbildung stigmatisch ist. An Stelle der genauen Vertikalstellung des Spaltes (welche ja gerade wegen des Astigmatismus nötig war) tritt nun diejenige der Zylinderlinse. Man drehe die Zylinderlinse in ihrer Ebene mittels einer geeignet angebrachten Justierungsschraube bis die sehr kurzen Spektrallinien hinter dem Schlitz vertikal stehen. Die vertikale Koma erscheint dann deutlich und kann ohne weiteres durch Drehen der Linse um eine vertikale Achse bis die Spektrallinien ungekrümmt erscheinen, zum Verschwinden gebracht werden.

Eingegangen 26. März. 1935.

FURTHER OBSERVATIONS ON THE ZEEMAN-SPLITTINGS OF THE XENON-I-TERMS

by B. POGÁNY

Physical Institute of the Royal Hungarian University for Technical and Economical Sciences, Budapest

Summary

It is wellknown, that the neutral atoms of the noble gases present a special interest by the fact, that the couplings in the electronconfigurations p^5s, p^5p, p^5d etc., giving rise to their excited states belong to the so-called intermediate cases. As the number of terms with the same inner quantum arising from such a configuration is comparatively small and as the coupling in them seems to cover a rather wide range of intermediate cases they may be used with preference to study the variation of the Zeeman-splitting of the terms with changing coupling. For the simplest case of a p^5s configuration, with its two terms of the inner quantum number $j = 1$, Laporte and Inglis[1]) calculated the g-values for the intermediate case, which is characterised by a coupling parameter x' derived from the spacing of the four p^5s levels.

The first members of the term-series of the rare gases are observable in lines lying in the ultrared. This is a comparatively easy task, due to the recent progress in ultrared photography. But if one wishes to push to the higher members of the term-series observable in lines lying in the visible and ultraviolet, one is hampered by the impurities which cause the appearance of strong bands in the emission of the discharge tubes. The chief sources of this impurities are the electrodes so that in spite of a careful cleaning of the gas we could not get rid of them. The method commonly used in such cases and which consists in maintaining a continuous flow of the purified gas under investigation through the discharge-tube could not be employed owing to the high price of Krypton and Xenon. The only way seemed to use the gas purified with the utmost care in sealed electrodless tubes. This tubes were prepared in my institute by one

1) O. Laporte, D. E. Inglis, Phys. Rev. 35, 1337, 1930.

of my fellow-workers Mr. Bozóky. The rare gas circulated through the discharge tube and the purifying devices, while the discharge tube was heated by gas and observed by a Hilger-spectroscop until the last traces of the visible impurity bands disappeared. The tube was then sealed off and provided with two outer electrodes for the high frequency current. The frequency corresponded to some hundred meters of wave-length. In our first small tubes the pressure and the intensity of the emission diminished continually by using them. To prevent a noticeable diminishing of the pressure we provided the tubes with a greater bulb as a reservoir (fig. 1).

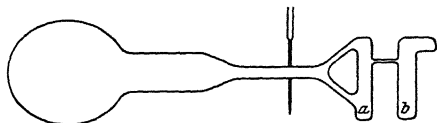



Fig. 1.

As the high frequency discharge in the electrodeless tubes could not be well sustained in magnetic fields stronger than about 20000

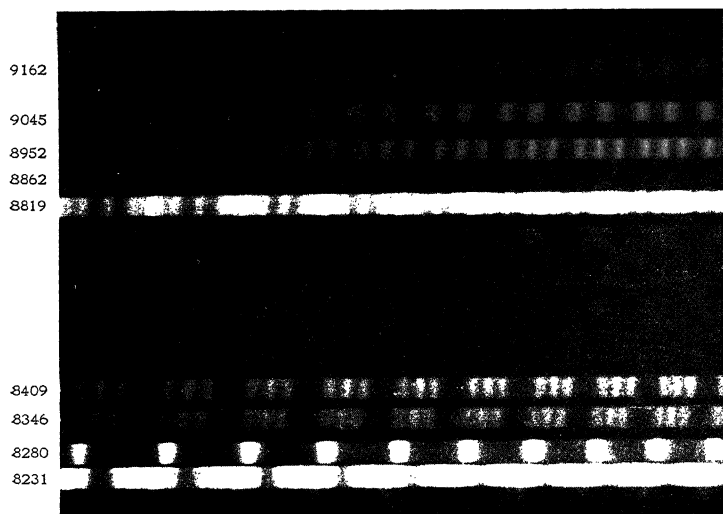



Fig. 2. Π-components. $H = 25590$ gauss. The outer components of the 8819-quintet are already overlapped.

Gauss, I used as a spectroscopic apparatus of high resolving power a glass Lummerplate by Zeiss of 24 cm in diameter and about 5,7 mm thick. The high resolving power of the Lummerplate did well separate the Zeeman-components also in the rather weak fields of 10000—20000 Gauss and on the other hand limited the field-strength to about the same extent, because in fields stronger than about 20000 Gauss, the components, even the π-components of the Zeeman patterns in consecutive orders overlapped.

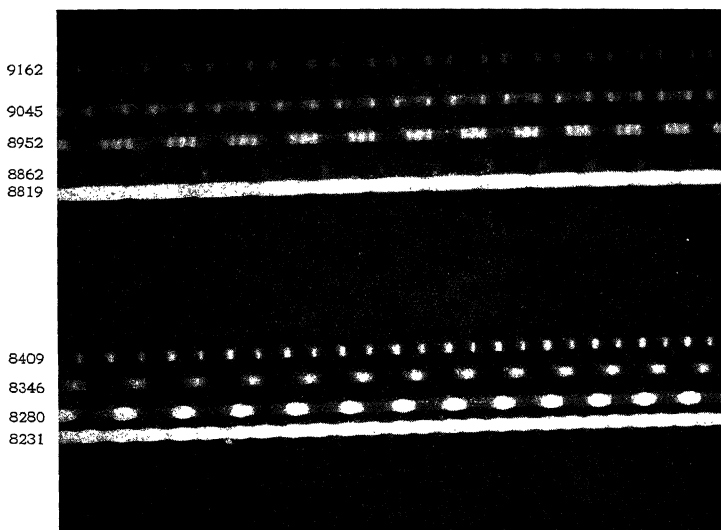



Fig. 3. Π-components. $H = 16670$ gauss.

If one proceeds in a certain electronconfiguration from Russell-Saunders-coupling to the other extreme a case of pure $[(jj)]$-coupling the g-values of the different terms change to about twenty or twenty five per cent. Now if we aime to determine the variation of the g-value with the change of coupling, we have to measure Zeeman-splittings to an accuracy of at least one per cent. The chief obstacle met in this connection was the measurement of the magnetic field-strength. The usual way of securing the magnetic field by the reading of the ammeter in the electromagnet circuit and then to

measure the Z e e m a n-splitting of the wellknown Zinc-lines at the same reading of the ammeter turned out to be inaccurate at the rather small field-strengths of 10000 Gauss and long exposures of hundred hours and more. The inaccuracy amounted to $\pm$ 2% and was chiefly due to voltage changes in the net. So I decided to base the measurement of the magnetic field on the sum-rule rather than on the ammeter reading and to calculate it from the Z e e m a n-splitting of rare-gas lines arising from the combinations of terms

Fig. 4. σ-components. $H = 25600$ gauss.

with such inner quantum numbers as occur only once among the quantum numbers of the terms of an electronconfiguration and whose g-values are therefore independent of the coupling and can be calculated by the L a n d é-formula. Such lines, as Argon 8115 Å, Krypton 8112 Å, and 4319 Å, Xenon 8819 Å and so on can always be found on the plates. They arise from the combination of the only s-term with $j = 2$ and the only p-term with $j = 3$. They offer a regular Π-quintet, which for the Xenon 8819 Å-line is shown on Fig.

2. The figures 3—6 show some of the observed lines. By determining the magnetic field from the splitting of such a line which is photographed on the same plate as the lines, whose unknown splittings influenced by the coupling are to be measured, the small changes in

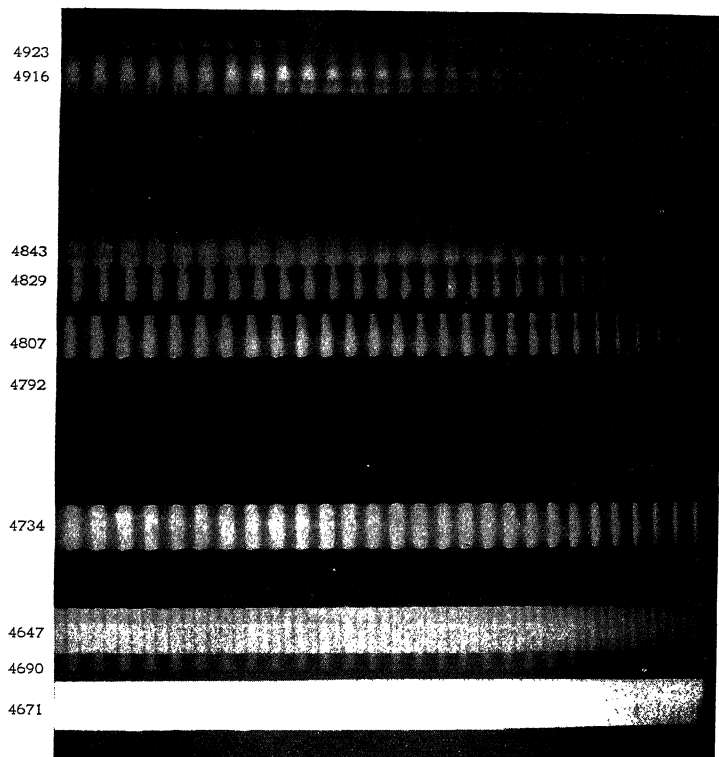



Fig. 5*a*. σ-components. $H = 16600$ gauss.

net-voltage can not affect the measurement. The field can be determined up to about 16000 Gauss from the inner and outer components of the quintet separately, which offers a control of an eventual shrinking effect. It may be mentioned in this connection that among the terms of the p^5d electronconfiguration there is only

one with $j = 4$ and among the terms of the p^5f electron configuration there is only one with $j = 5$ and only one with $j = 1$. This are the terms which may be derived by changing the coupling from the $p^5d\ {}^3F_4$ and $p^5f\ {}^3G_5$, $p^5f\ {}^3D_1$ terms of the Russel-Saunders-coupling. This terms in combination with others of known splitting may also be used to determine the magnetic field. For instance the 6827 Å line which is a $5p^56s\ {}^3P_0$—$5p^56f\ {}^3D_1$ combination, may be used

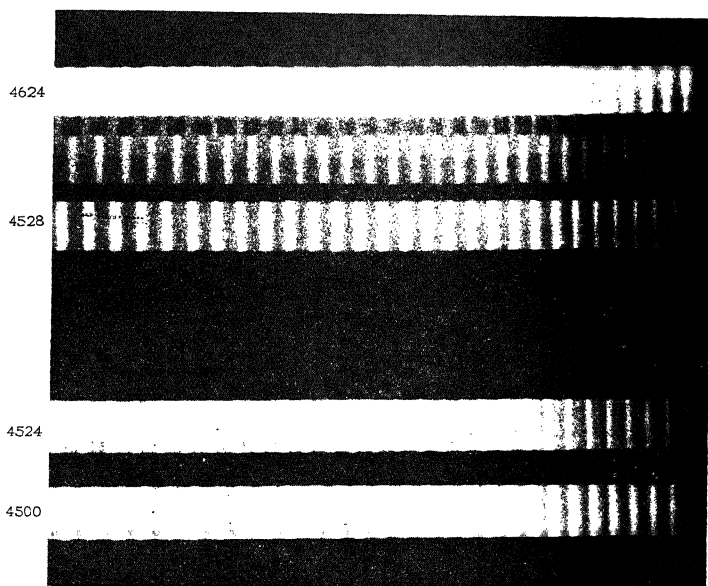



Fig. 5*b*. σ-components. $H = 16600$ gauss.

in its σ-components and 4385,75 Å which is a $5p^56s\ {}^3P_1$—$5p_56f\ {}^3D_1$ combination in its Π-components. Each Zeeman-pattern has been measured in at least 20 or 25 orders by two observers. The accuracy obtained this way was at least one per cent.

As I pointed out in a previous paper [1]) it seems possible to coordinate the p_i-terms to L_j symbols indicating hereby what term

1) B. Pogány, Zs. f. Phys. 93, 368, 1935.

of the Russell-Saunders-coupling a certain p_i-term may be considered as developed from.

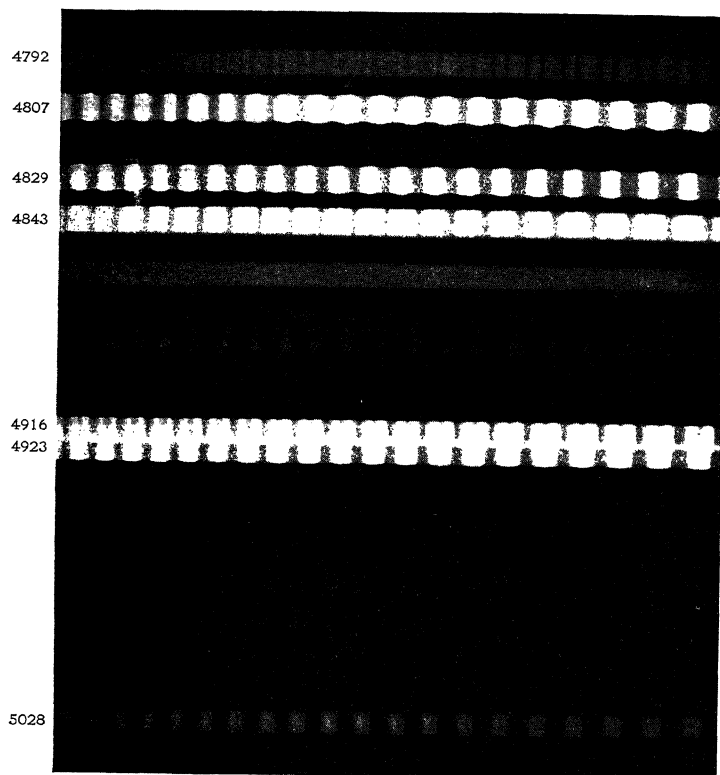



Fig. 6. Π-components. $H = 25600$ gauss.

This coordination for the Xenon I-terms is the following:

p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^1S_0$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^3D_3$	$^1D_2$	$^3S_1$

In the subsequent table I where the observed splittings are enumerated, this symbols are used together with the Paschen-

TABLE I

	λ T			Π-components	g	g'
1	8952	$6s^3P_1—6p^3D_2$ $1s_4—2p_6$	L. Obs.	0, ± 0,33 0, ± 0,178 0, ± 0,183	1,5 1,203 1,198	1,17 1,381 1,381
2	8409	$6s^3P_2—6p^3D_1$ $1s_5—2p_7$	L. Obs.	0, ± 1,00 0, ± 0,491	1,50 1,50	0,50 1,009
3	8346	$6s_1P_1—6p^3P_2$ $1s_2—2p_3$	L. Obs.	0, ± 0,50 0, ± 0 131	1,00 1,297	1,50 1,166
4	8231	$6s^3P_2—6p^3D_2$ $1s_5—2p_6$	L. Obs.	± 0,33, ± 0,67 ± 0,121, ± 0,236 ± 0,119, ± 0,236 ± 0,121, ± 0,239	1,5 1,5 1,5 1,5	1,17 1,380 1,381 1,380
5	5028	$6s^3P_1—7p^3S_1$ $1s_4—3p_{10}$	L. Obs.	± 0,50 ± 0,538	1,5 1,200	2,00 1,738
6	4923	$6s^3P_1—7p^1D_2$ $1s_4—3p_9$	L. Obs.	0, ± 0,50 0, ± 0,079	1,50 1,200	1,00 1,121
7	4916	$6s^3P_1—6p^1P_1$ $1s_4—2p_4$		± 0,50 ± 0,426 ± 0,411	1,50 1,200 1,200	1 00 0,774 0,784
8	4843	$6s^3P_1—7p^3D_2$ $1s_4—3p_6$		0, ± 0,33 0, ± 0,149 ± 0,148	1,50 1,200 1,200	1,17 1,349 1,348
9	4792	$6s^3P_2—7p^3S_1$ $1s_5—3p_{10}$	L. Obs.	0, ± 0,5 0, ± 0,238 ± 0,228 ± 0,224	1,5 1,5 1,5 1,5	2,0 1,738 1,728 1 724
10	4524	$6s^3P_2—6p^3P_2$ $1s_5—2p_3$	L. Obs.	0 ± 0,31	1 50 1,50	1,50 1,19
11	4385,75	$6s^3P_1—6_1{}^3D_1$ $1s_4—4X(f_6)$	L. Obs.	± 1,00 ± 0,70	1,50 1,200	0,50 0,50
12	4116	$6s^3P_1—8p^1D_1$ $1s_4—4p_7$	L. Obs.	± 1,00 ± 0,17	1,50 1,200	0,50 1,03
13	4109	$6s^3P_1—8p^3D_2$	L. Obs.	0, ± 0,33 0, ± 0,178	1,50 1,200	1,17 1,378

Table II contains the g-values.

TABLE II

Term	λ in Å	g	g
$c6s^3P_1 = 1s_4$	8952 ,,	1,203 1,198	1,200
$6s^1P_1 = 1s_2$	8346	1,297	1,297
$7p^2S_1 = 3p_{10}$	4792 ,, ,, 5028	1,738 1,728 1,724 1,738	1,732
$7p^1D_2 = 3p_9$	4923	1,121	1,121
$6p^3D_3 = 2p_7$	8409	1,009	1,009
$8p^3D_1 = 4p_7$	4116	1,030	1,030
$6p^3D_2 = 2p_6$	8231 ,, ,, 8952 ,,	1,380 1,381 1,380 1,381 1,381	1,381
$7p^3D_2 = 3p_6$	4843 ,,	1,344 1,348	1,348
$8p^3D_2 = 4p_6$	4109	001,37800	71,378
$6p^1P_1 = 2p_4$	4916 ,,	0,774 0,789	0,781
$6p^3P_2 = 2p_3$	8346 4534	1,166 1,190	1,178

Table III shows a compilation of the g-values of the p_i-terms of the rare gases.

TABEL III

Gases	Observer	Configuration	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^1D_2$	$^3S_1$
Argon	Terrien-Dijkstra [1])	$3p^54p$	1,37	1,26	0,82	1,30	0,825	1,11	1,99
,,	,,	$3p^55p$	1,35	1,18	0,61	1,42	1,01	1,09	1,90
Krypton	Pogány	$4p^55p$	1,425	1,163	0,62	1,40	1,028	1,116	1,891
,,	,,	$4p^56p$	1,384		0,635	1,406	1,046	1,110	1,820
Xenon	,,	$5p^56p$		1,178	0,781	1,381	1,009	1,113	
,,	,,	$5p^57p$				1,348		1,121	1,732
,,	,,	$5p^58p$				1,378	1,030		

1) J. Terrien, H. Dijkstra, Journal de Phys. 5 (7) 1934, P. 439.

notation. The abbreviation L for Landé is followed by the splittings calculated on the basis of his formula. Below are the observed values. Where there are several data, the splitting under question was observed on different plates.

As the terms of different rare gases designated by the same p_i-symbol may have different inner quantum-numbers, I have chosen as headings in Table III the Russell-Saunders-symbols coordinated to the p_i on the principle already mentioned. This coordination together with that for Xenon is:

	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
Arg. . . .	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^1S_0$	$^3S_2$	$^3D_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$
Krypt. . .	,,	$^3P_2$	$^3P_1$	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Xen. . . .	,,	$^3P_1$	$^3P_2$	,,	,,	,,	,,	$^3D_3$	$^1D_2$	,,

The g-values for the d- and f-terms will be published in the near future.

Received 27 March 1935.

March 1935.

NOTES ON THE STARK EFFECT

by J. S. FOSTER

McGill University, Montreal

Historical. The Stark effect consists of modifications in spectra which result from the application of a uniform electric field to the source of light, and is thus the electric analogue of the Zeeman effect. In contrast with the Zeeman effect, however, the field required to produce observable effects varies enormously not only from one spectrum to another but even from one line to another within the same spectrum. Under the action of fields of suitable strength, numerous new combination series make their appearance, while a large fraction of the spectral lines are greatly displaced and are commonly split into polarised components. These features have been observed in many atomic spectra. With the exception of the new lines, they have been observed also in the molecular spectrum of hydrogen.

An effect of this character and magnitude was unexpected in the form of classical theory which explained the initial experiments of Zeeman. Nevertheless, as modified by Voigt (1), the prevailing theory not only left the door open for the appearance of a small electric effect, but even provided definite hope for its entry. This reasonable hope arose in the following way. Voigt readily found a direct connection between the Zeeman effect and magnetic double refraction which is observed when light is passed traversely through sodium vapour in a strong magnetic field. Many years earlier Kerr (2) observed slight double refraction in transparent substances which he placed in a high electric field. By analogy, Voigt thought that the changed electronic periods, which he assumed to account for the effect observed by Kerr, should be represented in the spectrum. Electric double refraction was thus interpreted as evidence that an electric effect actually existed. As the normal Zeeman effect depended upon the restoring force on

the atomic vibrator being proportional to the displacement, so the electric effect depended entirely upon variations from this relation. The theoretical position was appreciated by Zeeman (3), who discussed some interesting combinations of electric and magnetic fields as possible means of revealing the supposedly small electric effect.

Of somewhat greater theoretical significance, however, were the two fundamental postulates of the quantum theory of the atom as published by Neils Bohr (4) in July 1913. The first of these claims stationary states in which the atom does not radiate, and thus denies the clasical basis for the frequency of radiation. The second provides a new basis.

$$\nu = \frac{E' - E''}{h}$$

according to which the frequency is proportional to the difference between the atomic energies of the stationary states concerned. Obviously the new view brought with it hope for a larger effect than that expected in the theory of Voigt.

Stark Effect in Hydrogen. As is well known, Professor Stark (6) of the Technische Hochschule, Aachen, presented in November 1913 a surprisingly comprehensive preliminary report on the discovery and nature of the effect which has been named in his honour. In the following year he (7) published the first photographs of the so-called fine analysis of the Stark effect in the Balmer series. Much may be learned regarding the effect in hydrogen by examining the quantum theory formula for the displacements (Bohr) (8) as compared with that for the normal Zeeman effect.

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi\mu c} \cdot m \quad \text{Zeeman effect}$$

$$\Delta\nu = \frac{3hF}{8\pi\mu e} n n_F \quad \text{Stark effect}$$

1	2	3	4	5
H	m	—	—	—
F	—	n	h	n_F

(1) The displacements are in each case porportional to the field.

(2) The absence of the ,magnetic' quantum number m in the second formula is intimately connected with the lack of polarisation in longitudinal Stark effect, and with the lack of symmetry for the components of a line of single frequency.

(3) The n effectively serves (in hydrogen spectrum) as an electric

analogue of the g-factor, hence Stark effects are larger for later members of a hydrogen like series.

(4) The h is symbolic of the quantum theory required for the Stark effect, although a classical explanation of the normal Zeeman displacements was possible.

(5) The n_F symbolizes a new type of symmetry which is peculiar to the Stark effect, and involves a group of fine structure lines many of which are present only in electric fields.

As a consequence of the fine structure separations which persist in high electric fields, the observed hydrogen Stark components are never spaced exactly as in the simple Bohr or Epstein theories. The observations by McRae (9) in hydrogen and by Foster and Snell (10) in hydrogen and deuterium are in moderately good agreement with the theory of Schlapp (11) in which fine structure is considered.

The Schrödinger (12) symmetrical Stark intensity patterns for members of the Balmer series were observed by Foster and Chalk (13) who used a Lo Surdo source which contained helium or neon and a trace of hydrogen. Under other physical conditions, the departures from theory may be large as, for example, in the original observations by Stark, and in the more recent extensive canal-ray researches of Mark and Wierl (14). Indeed, the variations are obviously so great as to invite a careful comparison in one laboratory of all methods of excitation of the Stark effect in hydrogen. This we have undertaken at McGill.

In a new canal-ray source with small area of exposed cathode surface, Dr. R. L. Thornton (15) has been able to employ unusually high pressures of hydrogen gas. The relative intensities of Stark components in the Balmer series approached the theoretical values as the pressure increased, and finally agreed with Schrödinger after helium had been introduced into the discharge to make a total pressure of one-half millimetre. However, even a Lo Surdo source containing pure hydrogen provides large variations from the theoretical intensities, as was shown by Dr. D. R. McRae. McRae noted that the variations could not be attributed wholly to unequal populations of the initial states.

The lack of any clear idea as to the cause of these variations of intensity provided a stimulus to further experimentation. Recently

Foster and Snell discovered that the variations are qualitatively different for hydrogen and deuterium in a source which contains a mixture of the two isotopes. On one and the same plate, taken with a Lo Surdo source, $H\alpha$ is found with an asymmetric intensity pattern essentially as reported by McRae for pure hydrogen, while the pattern for $D\alpha$ is nearly the mirror image of that for $H\alpha$. This feature is also found in a canal-ray tube in which the field is perpendicular to the beam, and the gas pressure is 0.85 mm. The explanation, which is to appear in a separate paper, is based mainly upon selective absorption within the source.

Molecular Spectrum. Although the Stark effect in the hydro-gen molecular spectrum has received less attention, MacDonald (16) was able to find much evidence in the violet region which supported his theory. Until recently the standard work in the longer wave length region was that by Kiuti. Recently Dr. A. H. Snell (17) has made a thorough investigation of Stark effects between $H\alpha$ and $H\beta$. Although a 30′ stigmatic grating was employed, almost all known lines appeared on the plates — 350 being displaced a measurable amount. Complete Stark patterns for several molecular lines appeared in agreement with the theory of Mac Donald. A qualitative explanation of displacements is clear in most cases, but quantitative comparison with theory is delayed by our still incomplete knowledge of the normal spectrum. In contrast, with atomic spectra, it is not established that any new molecular lines are brought out by the electric field.

Normal Stark effect. One finds in the helium spectrum the best examples of what may be called the normal Stark effect (18), i.e. the effect in which the electron spin does not enter. Whereas but one pattern is observed in normal Zeeman effect, there are many in the corresponding Stark effect. This increase rests on the following facts:

(1) $\Delta l =$ any value, in suitable fields, and

(2) different spacing of electric levels in initial and final states. The additional fact that the levels $(n, l, \pm m)$ lie together gives rise to the asymmetric patterns of individual lines, and accounts for the lack of polarisation in the longitudinal effect. Keeping in mind the usual selection rule for Δm, we may write down some of the possible

normal patterns in Figure 1. Those in heavy type have been observed It is interesting to note that the s—s combination lines are plane polarised.

As we pass along the series of principal or of diffuse series lines in parhelium in an electric field, one notices that each line of the normal spectrum is accompanied by a group of electric combination lines[1]), and that the number in the group increases by unity at each step. This arises from the fact that a new type of level appears with each increase in principal quantum number, and is allowed to show in the spectrum if the usual restriction on Δl is removed by the external field. It might be thought that higher fields are required to bring out lines for which Δl is large. The opposite is often found to be the case, however, and the most difficult lines to excite are the s—s combinations for which $\Delta l = 0$. A factor of ruling importance in this connection is the separation of the new line from the neighbouring line in the normal spectrum. The smaller this separation, (as a rule) the lower the field required.

	s	p	d
s			
p			
d			

Fig. 1. Normal Stark Patterns [The numerators and denominators represent respectively the numbers of π and σ components.]

From the form of the matrix which represents the potential energy with reference to the external field, it is learned that electric levels of the same m value (only) are repelled in Stark effect, and consequently the level of highest m value in each helium group (n) is undisplaced. On the other hand, some of the levels for which $m = 0$ are included in the largest displacements, as a rule. Indeed, the order of the m levels is usually just reversed from that found in the normal Zeeman effect, although there are in the Stark effect many exceptions. These exceptions may be said to originate in the above matrix, or to be due to the fact that in normal Zeeman effect one is concerned with displacements of components of a single line, whereas in Stark effect the displacements of components of an entire group of lines are inter-related.

The magnitude of the displacements may be illustrated by the rather simple case of singlet D and F levels $n, m = 4,2$.

1) Electric combination lines are often called „forbidden" lines whereas the reverse is the truth, — they appear only upon special invitation.

The displacements from the normal D level in cm^{-1} are given by (19).

$$x^2 + \lambda_3 x - (4\varkappa F)^2 = 0$$

where λ_3 is the separation of the normal terms, $\varkappa = 0.646$, and the field F is measured with 10,000 v/cm as the unit. If the terms are coincident, (as in the simplest theory for H_β) the displacements will be $\pm 4\varkappa F$, or linear with the field, and amount to 25.8 cm^{-1} at a field of 100,000 v/cm. If on the other hand the separation λ_3 is large, the displacements from normal positions will be $\pm \frac{16\varkappa^2}{\lambda_3} F^2$ approximately, or proportional to the square of the field and inversely proportional to the separation. When the latter assumes the value of 667 cm^{-1}, the net displacements at 100 kv/cm become $\pm$ 1 cm^{-1} or, barely detectable. Of course the relations between displacements and field strength are often decidedly complex, and it is not unusual to find the sign of the displacement change with increasing field.

Krypton. Although there has been some interest in the Stark effect in other rare gases at McGill, the recent review by Ryde (20) renders much general comment at this place unnecessary. There are, however, a few new points of interest in the effect for krypton of which Dr. Ryde has himself provided a rather extensive analysis. These are mentioned with reference to a paper on this subject by Foster, Thornton and Horton which is to appear shortly.

In the first place, our results confirm many displacements of Kr levels recorded by Ryde in a table conveniently arranged to show shifts at 100 kv/cm. On the other hand, it must be admitted that there is no agreement between the papers in regard to the existence of many components and the displacements of others. This large scale disagreement illustrates rather well some difficulties peculiar to the interpretation of Stark effects. We have measured all the displacements directly at 100 kv/cm and have thus avoided dangerous assumptions regarding the relation between the displacement of a given term and the field strength. Also, we have determined the electric sub-levels (for the most part) from direct observation of the splitting of spectral lines. It is true that in some cases it is possible to detect the initial sub-levels through the different displacements observed for a number of unresolved lines involving the same initial

term, but a comparison of the two papers in question shows that this procedure must be carried out with the greatest care, and the resolution of levels announced only when the observed separation is greater than the estimated experimental error.

In spectra of this complexity, one can best understand the Stark effect by sketching the entire section of the energy level diagram of interest, and inserting the observed displacements. The main features thus become clear, and many individual components may be classified through the above mentioned ,repulsion' of electric levels of the same *m* value. It is found, for example, that the *d* levels within each group of principal quantum number 5, 6, 7 are drawn closer together in high electric fields. In each group, the higher levels are displaced strongly downward — principally because of the so-called X, Y, Z terms immediately above them, — while the lower levels receive moderate shifts upward through the influence of the more distant *p* levels below them. Thus the minimum displacements are obviously realized by the *d* levels in the central portion of the group. The magnitude of the displacements observed for the outermost members increases with the principal quantum number until at $n = 8$ a new feature appears within the range of fields represented in the present photographs. Due to the small separation of the 8*f* and 8*d* groups, the latter levels receive very large displacements downward, so that even the lowest level ($8d_6$) — which starts to move upward — reverses and joins the relatively compact group which runs as far as the normal positions of the 7*p* levels. The latter are, of course, also greatly displaced downward, but in fields of less than 100 kv/cm they almost meet levels from below and are turned back as the field continues to increase. An equal ,reaction' or reversal of sign of displacement is observed in the lower group. Now without going into the complete details of the lower group it may be said that the levels which nearly meet the 7*p* levels all appear to come from an unknown normal Kr level. It is concerned with the line λ 5109.8, of the normal spectrum, unclassified by Meggers, de Bruin and Humphreys (21). From the Stark effect, one may say that the initial term value is almost certainly 2182; the principal quantum number is seven; and if the line is not a blend, the *j* value is at least 5. From this description, one is inclined to classify the term with the XYZ group.

Mercury. Dr. R. N. H. H a s l a m (22) has recently examined the S t a r k effect in mercury, and for this purpose has provided a source in which the vapour pressure is kept constant by means of an oil bath. The results differ from those given by H a n s e n, T a k a m i n e and W e r n e r (23) chiefly in the splitting of individual lines which was not realized to any appreciable extent in the earlier investigation. Through the establishment of fields of the order of 100,000 v/cm, Dr. H a s l a m finds that the effect is abnormal, *i.e.* the number of electric levels is determined by the j value of the original term.

New Neon Terms. For an extension of the theory and understanding of the S t a r k effect in the more complex spectra, one needs to know not only the exact separation of energy levels including those not commonly represented in the visible or ultraviolet spectrum, but also the corresponding quantum numbers. In order to determine the relative position of a given level, one may use an electric field to bring out an electric combination line in which the selected term is involved. With a parallel magnetic field one may then determine the j value. This information regarding neon terms is being obtained by Dr. W. R o w l e s and Dr. L. R o w l e s. As in an earlier investigation in helium, it is found that the definition of the S t a r k components is perhaps better than is realised when the electric field alone is used.

Received, 28 March 1935.

REFERENCES

1) Ann. d. Physik, vol. 4, p. 199 (1901).
2) Phil. Mag., vol. 50, p. 337 (1875).
3) Zittingsverslagen der Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, vol. 19, p. 957 (1911).
4) Phil. Mag., vol. 26, p. 1 (1913).
5) (omit).
6) Sitzungsberichte der Königlich preussischen Akademie der Wissenschaften, p. 932, Nov. 20 (1913).
7) Monograph, Leipzig (1914).
8) On the Quantum Theory of Line Spectra, Copenhagen (1918).
9) Roy. Soc., Proc., vol. 132, p. 257 (1931).
10) Unpublished.
11) Roy. Soc. Proc., vol. 119, p. 313, (1928). See also K r a m e r s, Z. f. Physik vol. 3, p. 199 (1920).
12) Ann. d. Physik, vol. 80, p. 437 (1926).

13) Roy. Soc. Proc., vol. 123, p. 108 (1929).
14) Z. f. Physik, vol. 53, p. 527 (1929), also vol. 55, p. 156 (1929).
15) Roy. Soc., Proc. (in press).
16) Roy. Soc. Proc., vol. 136, p. 528 (1932), and vol. 138, p. 183 (1932).
17) Phil. Trans. (in press).
18) Foster, Roy. Soc. Proc., vol. 114, p. 47 (1927).
19) Foster, Roy. Soc. Proc., vol. 117, p. 137 (1927).
20) Zur Kenntnis des Einfluss elektrischer Felder auf die Lichtemission der Edelgasatome, Lund, 1934.
21) Bur. Stand. J. Res., vol. 7, p. 643 (1931).
22) Roy. Soc. Proc., (in press).
23) K. danske Vidensk. Selsk. Skr. Math.-Fisk., vol. 5, p. 3 (1922).

STUDIES ON POSITIVE RAYS

Sir J. J. THOMSON, O. M. Master of Trinity College, Cambridge

For many purposes the method of photographing the parabolas produced when the rays pass through magnetic and electric fields is the simplest, the quickest and the most sensitive way to detect the presence and study the properties of these rays. It gives a compact representation of all the parabolas, and, what is very important, shows peculiarities such as prolongations of the parabolas, and concentration of the rays, in spots, from which interesting conclusions can be deduced. At low pressures and with very narrow beams of rays the parabolas are beautifully fine and clean cut, as for example in Professor Zeeman's photographs. At higher pressures, in addition to the parabolas, there are lines, generally straight, starting from the central undeflected spot running up to join a parabola, and sometimes stopping before they reach it. These lines are called secondaries and are produced by particles which have lost their electric charges while passing through the electric and magnetic fields. The parabolas due to some particles are much more frequently associated with secondaries than others, thus the secondaries can give information about the ease with which various particles can lose their charges. The defect of the photographic method is that it is not metrical, for example, we cannot tell from the photograph of the parabolas what is the ratio between the number of particles producing the parabolas for H_1 and H_2.

To obtain quantitative results I have used a method, described in Rays of Positive Electricity (J. J. Thomson, Ed. 2, p. 121) in which the charge of electricity carried by the particles which strike one of the parabolas in unit time is measured by a Wilson Tilted Electrometer. The photographic plate is replaced by a metal diaphragm pierced by a thin parabolic slit of the same shape as one of the parabolas which would be produced on the photograph. This opens into an air tight Faraday cylinder. By altering the

magnetic force used to deflect the rays, one parabola after another can be made to fall on the slit and the deflection produced in a given time measured. When the electrometer is carefully adjusted these deflections may be very large. I have frequently obtained for the positive particles, coming through the central hole in the cathode, about .01 cm in diameter, deflections of 100 scale devisions per second and these could be read to 1/10 of a division. The effects are surprisingly sharply cut, a change of 1 % in the magnetic force used to deflect the parabola onto the slit being quite sufficient to make all the difference between a large deflection of the electrometer and none at all. In the photographic method all the particles which come through the hole in the cathode make their mark on the plate even though they may have lost their charge before reaching it, while the electrometer method only measures the particles which retain their charge until they reach the electrometer. Interesting results may be obtained when both methods are used with the same sample of gas. In the photographic method there is always, unless the pressure is exceedingly low, a parabola corresponding to an atom of hydrogen with a negative charge, sometimes comparable in intensity with the one due to the positively charged hydrogen atom. I have never been able to find any trace of this by the electrometer, showing that H_- rapidly loses its negative charge. This is indicated by the photographs, for the parabola due to H_- is always accompanied by secondaries, showing that some of the particles had begun to lose their electric charge as soon as they entered the electric and magnetic fields used to detect them.

Another case where the photographs and the electrometer give different results, is that of the particle of mass 3. H_3+ may show up quite strongly on the photographs and yet not produce an appreciable effect on the electrometer, showing that it has lost its charge on the journey. On the other hand (DH), D denoting the atom of heavy hydrogen, which has the same mass, produces an effect on the electrometer quite commensurate with that on the photographs. H_3+ it may be remarked is generally accompanied by secondaries. Light is thrown on the formation of H_3 by Fig. (1) which is a photograph where there is a parabola due to a particle of mass 3. It will be noticed that it consists of two parts, diagrammatically represented in Fig. 1a, a bright spot at the tip P, then a gap and then another piece of the parabola beginning at Q, this last piece is due to

H_3. The interesting point is that the horizontal displacement PM of the bright spot at the end, which is the same as that of the ends of other parabolas, is equal to 2/3 of QN the displacement of the tip of the second portion of the parabola. This means that the maximum energy possessed by the H_3^+ molecule is only 2/3 of the maximum energy possessed by the normal particles. This is exactly what would happen if the molecule H_3^+ started as H_2^+ and then struck and combined with a neutral atom H_1. The momentum of the two would not be altered by the act of combination so that the increase of the mass from two to three would reduce the velocity of the system to two thirds of that of the H_2^+ before combination, this increase in mass accompanied by a decrease of 2/3 in velocity reduces the energy of the molecule H_3^+ to 2/3 of that of the molecule H_2^+ before combination, this is just the proportion found in the photograph.

Fig. 1.

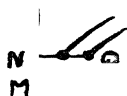



Fig. 1*a*.

The type of parabola 3 shown in Fig. 1 is not the most usual one for a particle of this mass; much more frequently the parabola is of the normal type, continuous and with its tip in the normal position, showing that the particle has the normal amount of energy. This indicates that some H_3 is in the gas before the discharge begins and that it has not had to be made by the discharge itself. The absence of the 3 line in the electrometer experiments does not imply that the H_3 has been destroyed or disappeared but only that it has lost its charge. There is very strong evidence that it can exist in this condition for a considerable time. If, after H_3 has been observed in a tube, the tube be left without sparking for even as much as two or three days, on resuming the sparking the normal continuous 3 parabola at once appears though fainter than it was before the interruption. There is independent evidence that the normal H_3^+ does gradually dissociate into H_2^+ and H. I have some plates on which in addition to the H_3 parabola there is a bright spot on the H_2 parabola at a place which indicates that the particles which produce it have 2/3 of the normal energy. As the energy in the H_2^+ when in the molecule H_2^+H is 2/3 of the normal energy of this molecule, the spot is in the position it would be if it were produced by the dissociated ion of the molecule of H_3^+.

Evidence of the same character shows that H_2^+ dissociates to some extent into H^+ and H when in the discharge tube. On the H parabola there is, not infrequently, a bright spot in a position indicating that the particles producing it have half the normal energy, which is the energy they would have if they arose from the dissociation of H_2^+. This indicates that, as might be expected, the stability of the molecule is weakened by the loss of an electron.

The Genesis of the Discharge. The first stage of the discharge through a gas in its normal state is I think the expulsion of electrons from the molecules of the gas by casual electrons present in the gas which have acquired a high velocity under the electric field applied to the tube. This however would only account for charged molecules. To separate the atoms in a molecule of hydrogen requires about 30 electron volts, so that the energy of the atoms before they separate must be of this order. When an electron strikes against an atom the energy transferred to the atom is only a very small fraction, about 1/450 for an atom of hydrogen, of the energy of the electron. This is due to the great difference between the mass of an atom and that of an electron, for an electron to give 30 electron volts to an atom its energy must be at least 13500 E.V. and for heavier atoms much greater energy would be wanted, for oxygen it would be 216000 E.V.

We must therefore look to a different source for the dissociation of the molecules. This I think is the charged molecules themselves. These under the electric forces in the discharge tube acquire energy and since 30 volts is a very small fraction of the voltage on the tube they will not have to move far in the tube to get it. The energy of the molecule can be given up to other molecules or the atoms they contain by collisions between the molecules. For since the masses of the colliding bodies are of the same order of magnitude a considerable fraction of their energy can be transferred at a collision. Thus when the molecule which is positively charged has received more than some 30 volts energy from the electric field it might begin to produce *atoms* by collisions with other molecules. The charged molecule itself might be split into atoms by the collision, one of these atoms having a positive charge and the other being neutral. Again the collision might split into atoms the molecule which was struck, in this case the two atoms produced need not necessarily be charged, though they would be if the colliding molecule extracted an electron from

the atom with which it came in contact. Since the production of atoms on this view involves a collision between molecules it will occur more frequently when the pressure of the gas is high than when it is low. I have made a great number of experiments on the proportion between the number of charged molecules and of charged atoms in hydrogen, this may vary very greatly, in some experiments the molecules exceed the atoms by 50 to 1 while in others the atoms have been in the majority. The proportion is influenced by a great number of factors, the shape and position of the cathode, the pressure of the gas, the size of the discharge tube, the purity of the gas, and without specific ad-hoc experiment it is difficult to separate one factor from another. I have found that with few exception the effect of diminishing the pressure is to increase the proportion between the molecules and atoms.

This point is illustrated in Figs. (2) and (3) in which the ordinates

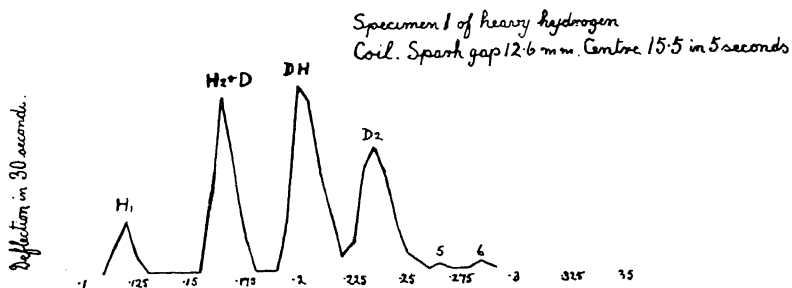



Fig. 2.

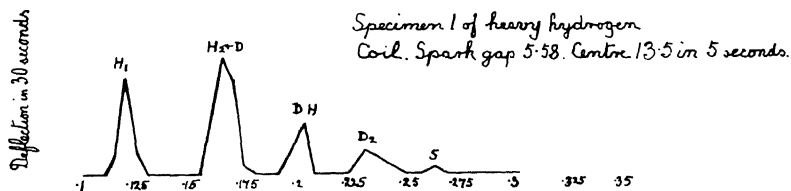



Fig. 3.

represents the relative numbers, as determined by the electrometer, when the magnetic force was proportional to the abscissa. The peaks then number the particles of masses 1, 2, 3, 4, 5 and 6 in a

specimen of heavy hydrogen for which I am indebted to Lord Rutherford; it was estimated to be a little over 80 % heavy

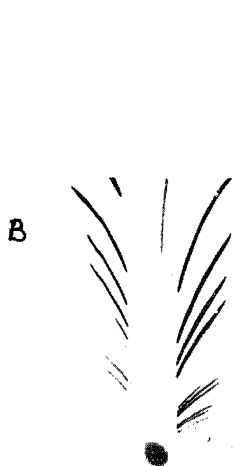



Fig. 4.

Fig. 5.

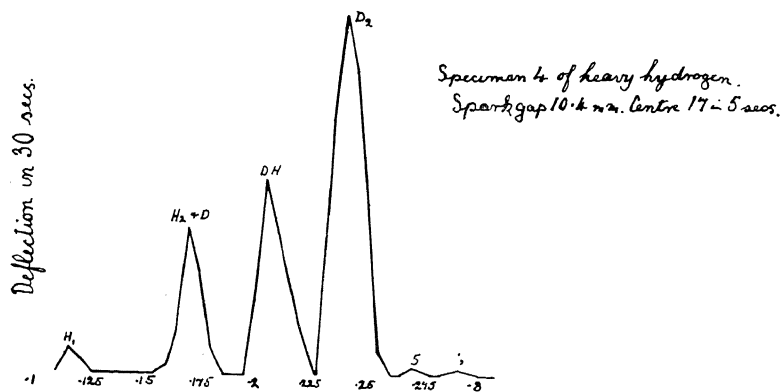



Fig. 6.

hydrogen, the pressure in Fig. (2) was lower than that in Fig. (3). The masses 3 and 4 are undissociated molecules of DH and D_2, 2

consists partly of atomic D and partly of molecular H_2 due to the presence of some light hydrogen, 1 is entirely atomic and arises from the dissociation of DH, or H_2; it will be seen that the proportion of the molecules DH and H_2 to the others is greater at the lower pressure than at the higher.

Figs. 4 A and B are the photographs of the parabola corresponding to the curves in (2) and (3) respectively, In Fig. (5), which is one of the same gas with a longer exposure, there is a parabola corresponding to D— aswell as one to H— and the former is the stronger of the two. It will be seen from Figs. (2) and (3) that in this specimen there was more DH than D_2. Fig. (6) relates to a still purer specimen of heavy hydogen; its purity was estimated at over 90%. In this case D_2 is more numerous than (DH); the relevant photograph is given in Fig. (6*a*). The excess of (DH) over (D_2) is plainly marked in

Fig. 6*a*.

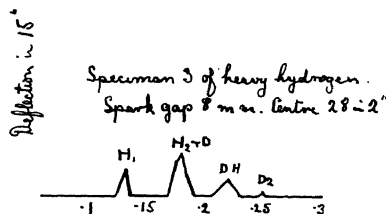



Fig. 7.

Fig. (7), which relates to a very impure specimen of heavy hydrogen.

Comparison of the positive rays due to a mixture of two elementary gases with those of the same gases after chemical combination.

Using the electrometer method I tried many experiments to see whether a mixture of two elementary gases A and B would give the same distribution of positive rays as a compound of the two elements, the number of atoms of A and of B in the discharge tube being the same in each case. Most of the experiments were made on mixtures of 3 parts of hydrogen with one of nitrogen and on ammonia gas. The

relative numbers of the different positive rays are affected by so many factors that there were considerable differences between the results of the different experiments on the mixture as well as on those on ammonia, the experiments on the mixture differed quite as much from each other as they did from those on ammonia. Some of the mixture experiments agreed closely with some of the ammonia, a case of this kind is shown in Fig. (8). The upper figure is for ammonia the lower for the mixture.

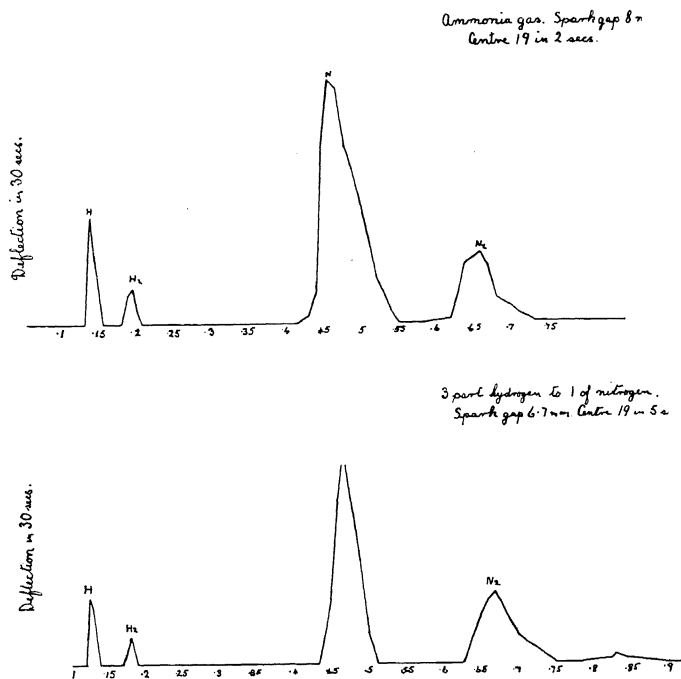



Fig. 8.

In these experiments the current was kept running through the discharge tube continuously during the experiment so that things might settle into a steady state. When first the current begins to pass through the tube the appearance of the parabolas on a W i l l e m i t e screen differs from that later on. In the discharge

through normal hydrogen the H_2 parabola begins by being much brighter than the H_1 but fades away in a few seconds; in heavy hydrogen the parabolas for D_2 and DH begin by being brighter relatively to the others than they are later on.

I am much indebted to Mr. E. Morley for his valuable assistance in making these experiments.

Received 29 Maart 1935.

LA DÉCOMPOSITION DES BANDES D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE DE CERTAINS CRISTAUX, SOUS L'ACTION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE

par JEAN BECQUEREL, Paris

Introduction. Les recherches qui font l'objet de cet article ont été commencées à Paris en 1906. L'emploi des basses températures s'étant montré indispensable, dès la publication des résultats obtenus à la température de l'air liquide le Professeur Kamerlingh Onnes invita l'auteur à continuer les expériences à Leyde (1908). Appelé de nouveau par Kamerlingh Onnes, en 1924, l'auteur a travaillé tous les ans à Leyde depuis cette époque: c'est avec une grande émotion qu'il évoque la mémoire du regretté maître à qui il doit une profonde reconnaissance; il tient également à exprimer toute sa gratitude à M. le Professeur W. J. de Haas, qui lui offre la plus large et la plus cordiale hospitalité dans le service qu'il dirige.

Les propriétés magnéto-optiques des cristaux forment un vaste sujet; mais le cadre de cet article ne permet qu'un exposé très sommaire, un simple résumé des principaux résultats expérimentaux concernant ceux des effets qui sont, au moins en grande partie, de même nature que le phénomène découvert par l'illustre physicien auquel ce livre est dédié.

L'idée initiale était que les propriétés magnétiques de la matière devaient se manifester dans la polarisation rotatoire magnétique, question qui depuis longtemps avait été très controversée. De plus, la liaison étroite démontrée, pour les gaz et vapeurs, entre la polarisation rotatoire magnétique et l'effet Zeeman des raies d'absorption, amenait la question suivante: un lien analogue existe-t-il pour les corps solides? *Il convenait donc, avant tout, de chercher si les bandes d'absorption sont modifiées par un champ magnétique.*

Un tel effet ne pouvait être observé que sur des corps possédant des bandes fines, tels que les cristaux contenant des terres rares; d'ailleurs les terres rares devaient être choisies à cause de leurs pro-

priétés paramagnétiques, car *si le paramagnétisme joue un rôle dans l'effet* F a r a d a y, *il doit se manifester par une action directe, visible au spectroscope, sur les bandes d'absorption.* C'est bien ce qui fut constaté, et en même temps la polarisation rotatoire magnétique s'est trouvée décomposée en deux effets d'origines différentes, liés respectivement au diamagnétisme et au paramagnétisme.

Comme les manifestations du paramagnétisme croissent quand on abaisse la température, tandis que le diamagnétisme est à peu près indépendant de la température, *il était nécessaire, pour faire la part des effets diamagnétiques et des effets paramagnétiques, d'étudier les phénomènes magnéto-optiques aux basses températures.*

Au point de vue purement optique, nous dirons seulement que les bandes d'absorption deviennent plus fines et plus nettes aux basses températures, et que leurs intensités se modifient. Les spectres des cristaux de terres rares, dans la région visible, sont généralement très riches en raies à la température de l'air liquide, mais se simplifient aux températures plus basses: aux températures de l'hélium liquide, il ne subsiste que les raies d'un spectre qu'un peut appeler *„spectre fondamental''*, car l'état initial des transitions est alors uniquement l'état fondamental de l'ion absorbant.

Caractères des décompositions des bandes des cristaux. Différences avec l'effect Zeeman. — Les premiers résultats (1906) ont été obtenus avec le xénotime (spectre de l'erbium) qui possède des bandes d'absorption particulièrement fines; puis des minéraux et cristaux, dont les spectres sont dûs au praséodyme et au néodyme ont été étudiés (tysonite, parisite, bastnaësite, apatite, sulfates de néodyme et de praséodyme). Les modifications subies par les bandes sous l'action d'un champ magnétique dépendent, non seulement de l'orientation de la vibration lumineuse (vecteur électrique), mais aussi de l'orientation du cristal par rapport au champ.

Nous envisagerons particulièrement le cas d'un cristal uniaxe, et nous supposerons que l'axe optique, le champ magnétique et le faisceau lumineux sont parallèles. Les composantes des bandes sont alors polarisées circulairement.

La décomposition des bandes du spectre ordinaire, seul visible, se distingue de l'effet Z e e m a n par trois caractères essentiels.

1°) Tandis que, dans les spectres d'atomes (ou d'ions)) des vapeurs et des gaz, toute composante correspondant à l'absorption de vibra-

tions circulaires de même sens que le courant producteur du champ s'est toujours montrée déplacée vers les fréquences croissantes, *ce même sens et le sens opposé se rencontrent aussi souvent l'un que l'autre dans les spectres des cristaux* (fig. 1).

Ces deux sens opposés ont bien été trouvés aussi dans les „spectres de bandes'' des gaz; mais, pour rectifier une erreur qui a été commise dans plusieurs ouvrages, il convient d'insister sur le fait qu'aucune assimilation avec les spectres de bandes ne peut être faite ici. Il est certain que les spectres des terres rares, dans ceux des cristaux qui ont été étudiés, sont du type „spectres de lignes'' c'est à dire spectres d'ions atomiques: nous reviendrons plus loin sur cette question.

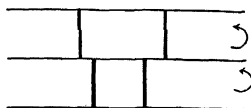



Fig. 1. Spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires inverses; deux effets de seus opposés.

Les solutions, solidifiées aux basses températures, donnent aussi les deux sens opposés pour la polarisation circulaire (chlorures et nitrates de néodyme et d'erbium).

On a désigné ces deux sens par positif et négatif, le sens négatif étant celui de l'effet Zeeman.

2°) L'écart des composantes peut atteindre des valeurs très grandes dans le cas des terres rares fortement paramagnétiques. Par exemple, pour certaines raies d'absorption de l'erbium dans le xénotime, *l'écart atteint* 8,5 *fois l'écart dit „normal'' du phénomène de* Zeeman.

Les grandes écarts sont aussi fréquents pour l'effet positif que pour l'effet négatif.

Un fait, qui n'est pas fortuit, est que, pour tous les cristaux actuellement étudiés, les rapports des plus grands écarts à l'écart dit „normal'' sont du même ordre de grandeur que le nombre de magnétons de Bohr correspondant à l'état fondamental de l'ion: le chiffre donné plus haut pour l'erbium en est un exemple.

3°) *Les décompositions consistent en doublets.* Fréquemment, à côté d'un doublet principal on observe un doublet secondaire d'écart généralement peu différent du premier, mais d'intensité beaucoup plus faible. On peut dire qu'il se forme un quadruplet, mais il parait logique de considérer individuellement chacun des doublets; car, d'une part ces doublets sont l'un de sens positif, l'autre de sens néga-

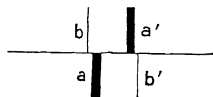



Fig. 2. Quadruplet, ou plutôt deux doublets polarisés en des sens opposés.

tif (fig. 2), d'autre part leurs milieux ne sont pas confondus: au moins l'un d'eux et souvent tous deux présentent une dissymétrie de positions par rapport à la raie initiale; les dissymétries d'intensités sont également différentes. Les deux doublets paraissent en partie indépendants.

L'effet diamagnétique et l'effet paramagnétique. En accord avec les idées qui avaient guidé l'auteur, il y a deux effets à distinguer, liés respectivement au diamagnétisme et au paramagnétisme.

1°) *Les décompositions des bandes, au point de vue des changements de fréquence, sont indépendantes de la température;* tout au moins il a été impossible de constater une variation des écarts des composantes: pour les bandes du spectre fondamental, les observations ont été faites avec le xénotime et la tysonite jusqu'à 1,3°K.

En accord avec les théories anciennes et nouvelles, c'est un effet diamagnétique (précession de L a r m o r).

2°) *Aux basses températures, on observe une dissymétrie d'intensités entre les composantes, polarisées circulairement, de chaque doublet.* Pour un doublet donné, la dissymétrie est d'autant plus grande que la température est plus basse et le champ plus intense; la dissymétrie peut aller jusqu'à la disparition totale d'une des composantes: cela arrive, par exemple pour de nombreuses raies de l'erbium dans le xénotime, à 1,4°K, dans des champs peu intenses (ordre de 5000 gauss), si bien que les spectres des vibrations circulaires de sens opposés deviennent complètement différents (fig. 3 et 4).

Dès les premières observations, l'auteur a rattaché cet effet au paramagnétisme. Dans le langage actuel on peut dire que le niveau initial du passage donnant lieu à une bande est, dans le cas du doublet magnétique, doublement dégénéré (nous verrons que c'est à cause du champ électrique interne); le champ magnétique le dédouble: la répartition des ions se fait suivant la loi statistique de B o l t z m a n n, entre les deux composants du niveau initial.

Une étude photométrique des intensités, qui n'a pas encore été entreprise, devrait permettre la détermination des moments magnétiques du niveau fondamental et des niveaux les plus voisins.

En résumé, le paramagnétisme *de l'état initial* est rendu visible au spectroscope.

Pour tous les cristaux étudiés il existe une règle qui ne comporte que de rares exceptions: dans chaque doublet, *l'orientation para-*

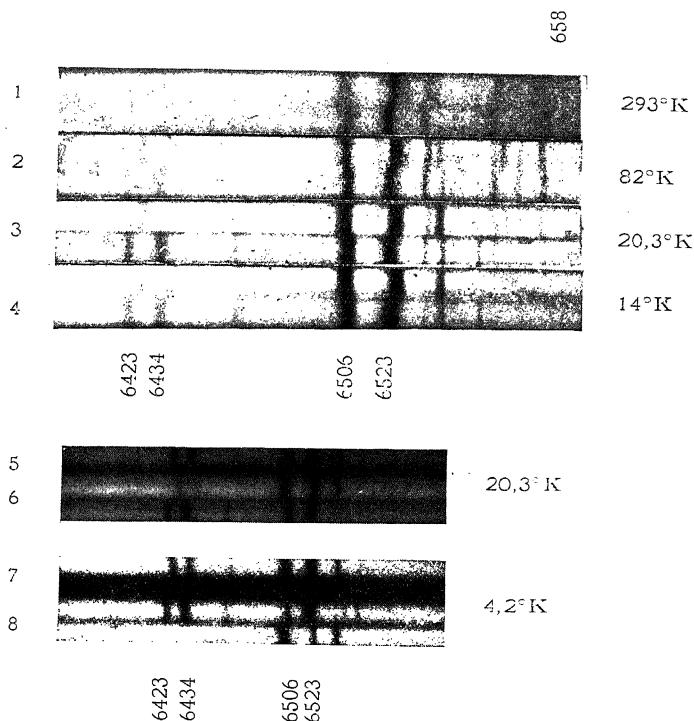



Fig. 3. Xénotime. Groupe rouge à diverses températures, depuis la température ordinaire jusqu'au point d'ébullition de l'hélium. Spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires de sens opposés, dans un champ magnétique parallèle à l'axe optique et au faisceau lumineux.

Epaisseur de la lame cristalline 0,80 mm.

1. Spectres des vibrations circulaires inverses à 293°K ⎫
2. „ „ „ „ „ „ 82°K ⎬ $H = 18000$ gauss environ
3. „ „ „ „ „ „ 20,3°K ⎪
4. „ „ „ „ „ „ 14°K ⎭
5. Spectre, sans champ magnétique . . 20,3°K
6. Spectres des vibrations circulaires inverses . . . . 20,3°K $H = 26200$ gauss
7. Spectre sans champ magnétique . . 4,2°K
8. Spectres des vibrations circulaires inverses . . . . 4,2°K $H = 26200$ gauss

On observe, dans chacune des figures 1 à 4, 6 et 8, que sous l'action du champ il se produit, entre les bandes d'absorption de deux vibrations circulaires de sens opposés, des décalages qui ne sont pas de même sens pour toutes les bandes (Ex: 6523 donne l'effet dit „négatif", de même sens que l'effet Z e e m a n; 6506 donne l'effet positif).

B. On voit (1 à 4) que les bandes subissent de grandes modifications sous l'influence des changements de température, mais que les décalages, c'est-à-dire les changements de fréquence sous l'influence d'un même champ magnétique, sont indépendants de la température (*effet diamagnétique*).

C. A la température ordinaire, les bandes des vibrations de sens opposés, juxtaposées en (1), ont sensiblement la même intensité. *A* 82°K, des dissymétries d'intensités apparaissent. *A* 20,3°K et à 14°K (3 et 4) celle des deux composantes qui est du côté des plus courtes longueurs d'onde (à gauche) est nettement la plus intense et pour quelques bandes (6423, 6434 par exemple) l'autre composante est très faible. Ce sont les dissymétries de 2ième espèce (*effet paramagnétique*).

D. Les spectres 5 et 6 donnent le même groupe (1er spectre du réseau au lieu du 2ième) dans un champ plus intense (et de sens contraire) à 20,3°K et à 4,2°K.

On voit, par comparaison des spectres 3 et 6, à la même température de 20,3°K que les dissymétries d'intensités croissent, à température constante, quand le champ augmente.

Enfin à 4,2°K (Sp. 6), pour plusieurs bandes il ne subsiste que la composante déplacée du côté des plus courtes longueurs d'onde: les deux spectres juxtaposés ont des aspects complètement différents.

magnétique se traduit par la prédominance de la composante déplacée vers les fréquences croissantes, quel que soit le sens de la polarisation circulaire.

Manifestation du paramagnétisme insépendant de la température. La question des dissymétries est en réalité plus complexe, car des dissymétries d'intensités, d'ailleurs assez faibles, se manifestent dès la température ordinaire (fig. 4). L'auteur a appelé ces dernières dissymétries de 1ère espèce, et a désigné par dissymétries de 2ème espèce celles qui se manifestent seulement aux basses températures.

Les dissymétries de 1ère espèce ne dépendent pas, ou ne dépendent que peu de la température. Elles sont toujours accompagnées de dissymétries de positions des composantes, et ces dissymétries de positions sont, en première approximation, proportionnelles au carré du champ.

Il est bien probable que les dissymétries de 1ère espèce ont pour origine un paramagnétisme indépendant de la température. Les deux sortes de paramagnétisme sont donc révélées dans les spectres.

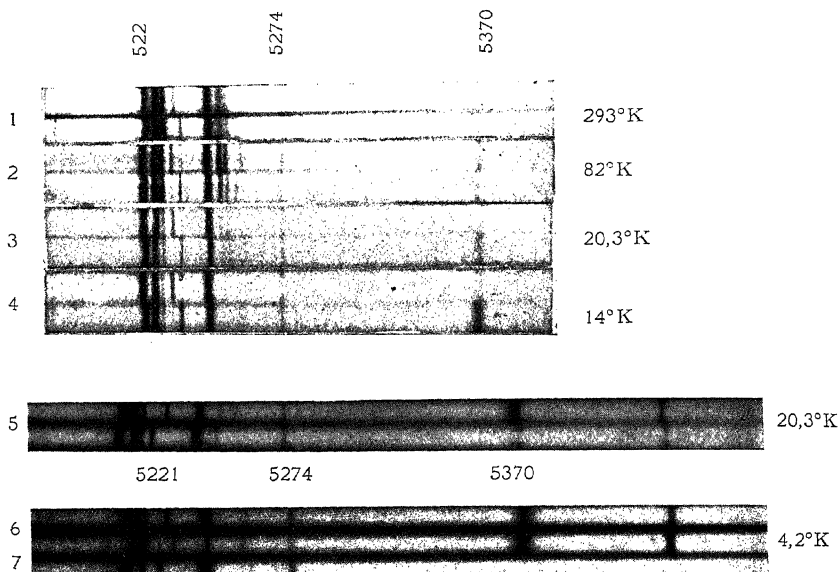
La polarisation rotatoire paramagnétique. Les inégales absorptions des vibrations circulaires de sens opposés entraînent, auprès de chaque bande, un pouvoir rotatoire d'origine paramagnétique. En dehors des variations locales, se manifestant au voisinage des bandes du spectre visible, les cristaux de terres rares possèdent, dans tout le

Disparition totale d'une des composantes

Fig. 4. Xénotime. Groupe vert à diverses températures (de 293°K à 4,2°K).

Spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires de sens opposés (2e Spectre réseau).

1. Spectres des vibrations circulaires inverses à 293°K.
2. „ „ „ „ „ „ 82°K.
3. „ „ „ „ „ „ 20,3°K.
4. „ „ „ „ „ „ 14°K.

champ de 18000 gauss pour 3 et 4, un peu plus intense pour 2, un peu moins intense pour 1.

5. Vibrations circulaires inverses . . . . . . à 20,3°K $H = 26200$ g.
6. Spectre sans champ . . . . 4,2°K
7. Vibrations circulaires inverses . . . . . à 4,2°K $H = 26200$ g.

Mêmes phénomènes que sur figure 3.

Remarquer la grandeur de l'effet pour 5221 (8,5 fois l'écart dit „normal" et sens contraire à celui de l'effet Zeeman).

Les composantes de la raie 5221 présentent une dissymétrie d'intensités à la température ordinaire: la composante du côté des longueurs d'onde croissantes (à droite) est la plus intense. C'est un exemple de dissymétrie de 1ière espèce (liée à une dissymétrie de positions). A température suffisamment basse, la dissymétrie observée change de sens, par apparition de la dissymétrie de 2ième espèce (qui est ici de sens opposé à celle de 1ière espèce). A 4,2°K la composante de droite n'a pas disparu (peut être parce que la dissymétrie de 1ière espèce subsiste).

La raie 5221 donne aussi un doublet secondaire; on entrevoit sur la

figure la composante qui est du côté des plus petites longueurs d'onde.
La raie 5274 est une des très rares raies qui font exception à la règle des disssymétries de 2ieme espèce; la composante du côté des longueurs d'onde croissantes (très légèrement décalée à droite) est la plus intense, même à 4,2°K.

spectre, un pouvoir rotatoire magnétique, de sens négatif, qui peut dans certains cas atteindre des valeurs colossales aux températures de l'hélium liquide (tysonite: rotation de 1520° par millimètre d'épaisseur pour $H = 27000$ gauss, $T = 1{,}32°$K, $\lambda = 5460$ Å) (fig. 5) L'effet principal a pour origine des bandes situées dans l'ultraviolet.

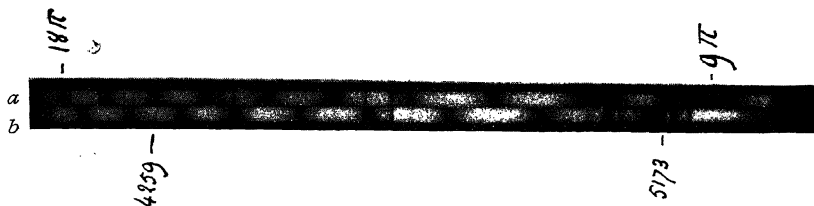



Fig. 5. Pouvoir rotatoire paramagnétique de la tysonite (fluorure de La et Ce).
Spectre cannelés, du vert au violet, obtenus avec une lame de 1,866 mm dans un champ de 26730 g. à 4,2°K.
a. Polariseur et analyseur croisés; *b*. Polariseur et analyseur parallèles.

Nous ne pouvons pas développer ici ces questions. Nous dirons seulement que l'étude du pouvoir rotatoire paramagnétique, poursuivie à Leyde depuis plusieurs années, a permis d'obtenir quèlques lois concernant l'aimantation. L'intérêt de ces recherches s'est accru depuis que M. van Vleck (1934) a etabli que, tant que l'écart entre l'état fondamental et l'état suivant de l'ion *libre* est suffisamment grand par rapport à $\varkappa T$, il y a proportionnalité entre la rotation paramagnétique et l'aimantation. Dans le cas général, les deux formes de paramagnétisme se manifestent. Ajoutons enfin que, pour le terme fonction de H/T, la saturation paramagnétique a été pratiquement obtenue dans plusieurs cas (xénotime, éthylsulfates d'erbium et de dysprosium).

Influence des orientations relatives du cristal, de la vibration lumineuse, et du champ. Pour un cristal uniaxe, les décompositions les plus simples (au plus des quadruplets) ont lieu lorsque les angles des directions, champ magnétique, axe optique, rayon lumineux, prises deux

à deux, sont nuls ou égaux à $\pi/2$, et pour les vibrations normales ou parallèles à l'axe. *Sous ces restrictions* concernant les orientations, on observe le plus souvent que les décompositions ne dépendent que de l'orientation de l'axe par rapport au champ et de l'orientation de la vibration par rapport à l'axe et au champ, indépendamment de la direction de propagation. Cependant il y a des cas où il faut considérer l'orientation *du réseau cristallin* et non pas seulement de l'axe: nous en donnerons ci-dessous un exemple.

Nous nous bornerons à mentionner les résultats suivants: Lorsque l'axe est parallèle au champ, le paramagnétisme se manifeste encore par des dissymétries d'intensités et de positions des composantes des bandes du spectre extraordinaire.

Par contre, lorsque l'axe est normal au champ, qu'il s'agisse du spectre ordinaire ou du spectre extraordinaire, les dissymétries, souvent considérables, existent à toutes les températures et (au moins pour la majeure partie de l'effet) ne proviennent pas du paramagnétisme.

Voici maintenant un effet lié à l'orientation du réseau: un faisceau lumineux traverse, dans la direction de l'axe, une lame de xénotime, taillée normalement à l'axe, Le champ est transversal. Si l'on fait tourner la lame autour de la direction commune de l'axe optique et du faisceau on constate que les composantes de toutes les bandes restent à la même place dans le spectre (au moins en première approximation), mais qu'il existe deux catégories de bandes: pour les unes, les composantes sont invariablement polarisées normalement ou parallèlement au champ (comme dans l'effet Zeeman); pour les autres, les composantes sont aussi polarisées rectilignement, mais *les directions des vibrations absorbées tournent en même temps que la lame, dans le même sens, et d'un angle double;* la polarisation devient parallèle ou normale au champ quand un axe binaire est parallèle au champ; comme les axes binaires d'espèces différentes forment deux systèmes rectangulaires à 45° l'un de l'autre (cristal tétragonal), par substitution d'un système à l'autre, les vibrations absorbées tournent de 90°. L'auteur a appelé cet effet „effet magnéto-électrique" pour souligner le fait qu'il est dû à la superposition du champ magnétique et du champ électrique cristallin (dont il sera question plus loin). L'existence de deux catégories de bandes est un fait curieux, et inexpliqué.

Il est essentiel de noter qu'en dehors des cas simples envisagés plus

haut, si, par exemple ,l'axe optique et le champ magnétique sont obliques l'un sur l'autre, les effets se compliquent: on voit apparaitre des composantes nouvelles.

Pour les cristaux du système régulier, on aurait pu penser que les effets seraient moins variés; il n'en est rien, comme l'a établi M. Schnetzler (1931) qui a fait une importante étude du sélénate double de calcium et de chrome. Les décompositions magnétiques sont sous la dépendance de l'orientation du réseau, en accord avec la symétrie cristalline. M. Schnetzler a aussi observé des cas de polarisation oblique sur le champ. Enfin l'effet, pour une orientation fixe du cristal et de la vibration, peut dépendre de la direction des rayons.

Peu de cristaux biaxes ont été étudiés. Nous citerons seulement un important travail sur le chlorure de gadolinium, commencé par MM. Freed et Spedding (1930) et continué par M. Spedding. Au lieu des décompositions simples jusqu'alors obtenus, plusieurs lignes donnent jusqu'à 9 composantes équidistantes, correspondant à une décomposition du niveau fondamental en 8 niveaux et du niveau excité en 2 niveaux.

Raies de luminescence du rubis. Les raies du rubis (spectre de lignes) sont *renversables.* Leurs décompositions magnétiques ont été étudiées par MM. du Bois et Elias (1909), par l'auteur (1910—1911) et récemment (1934) par M. H. Lehmann dont le travail a beaucoup contribué à préciser l'influence de l'orientation du réseau cristallin.

Les composantes magnétiques sont les mêmes, qu'il s'agisse de l'absorption ou de la luminescence, mais les intensités relatives diffèrent dans les deux cas, aux très basses températures. Voici quelques observations (non publiées) faites aux températures de l'hélium liquide (Jean Becquerel et W. J. de Haas).

Les raies principales, 6919 et 6933, existent à toutes les températures dans le spectre d'absorption. Dans le spectre de luminescence, 6919 s'évanouit à mesure que la température s'abaisse, tandis que 6933 prend une intensité très grande aux températures de l'hélium.

Dans le cas des vibrations circulaires on a, dans le champ magnétique, des quadruplets formés de deux raies très voisines polarisées dans un sens, et deux raies également très voisines polarisées en sens opposé.

Un fait remarquable est le suivant: pour la raie 6933, aux températures de l'hélium, les composantes déplacées vers les fréquences croissantes ont une intensité bien plus grande que les autres, mais dans le cas de la luminescence, c'est le contraire qui se produit (fig. 6)

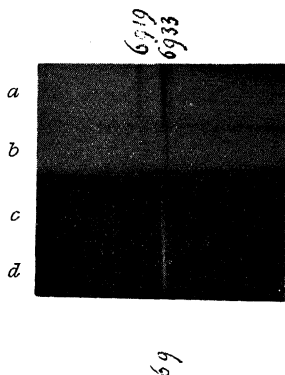



Fig. 6. Décomposition magnétique des raies principales du rubis à 1,6°K dans un champ magnétique de 26980 g.

a, b absorption: spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires inverses.

c, d luminescence: spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires inverses.

En *a, b* on voit la grande dissymétrie d'intensités des composantes, polarisées circulairement en des sens opposés, de 6919 et 6933: sans de la règle habituelle.

En *a*, on voit deux autres raies fines, à droite de chacune des composantes de 6919 et de 6933: ce sont des composantes de deux autres raies 6923 et 6937; dans le spectre *b* les composantes de 6923 et 6937 ne sont presque plus visibles à 1,6°K.

Les composantes des raies principales, qui paraissent simples sur le cliché, sont en réalité des doublets très étroits; mais ces doublets ne sont pas suffisamment résolus dans le champ maximum obtenu avec le cryostat à hélium (écart des poles 15 mm).

En *b, c*, on ne voit que la raie 6933: la raie 6919 a disparu à 1,6°K; il y a bien une raie de fluorescence 6937, mais la pose du cliché à été trop courte pour la faire apparaitre (pose courte pour que les composantes de 6933 soient fines).

Les composantes de la raie d'émission 6933 ont une dissymétrie d'intensités inverse de celle présentée par la raie d'absorption: on voit, en effet, que c'est la raie du spectre *c*, décalée vers les plus courtes longueurs d'onde, qui est le plus faible (les spectres *c* et *d* empiètent un peu l'un sur l'autre, d'où le raccord incurvé).

Comme pour l'absorption, les composantes en *c, d* sont des doublets mal séparés; mais, pour la fluorescence, la composante de gauche du doublet en *c* est extrêmement faible à 1,6°K; c'est la raison pour laquelle le „décalage" visible est un peu plus petit entre *c* et *d* qu'entre *a* et *b*.

Ainsi, *les dissymétries d'intensités sont opposées pour l'absorption et pour la fluorenscence.*

Le même résultat se retrouve dans le spectre extraordinaire, lorsque l'axe est parallèle au champ.

Cet effet se produit nettement aussi pour la raie 7008, assez intense dans le spectre de luminescence, mais très faible dans le spectre d'absorption ce qui montre que l'effet est bien réel, la self absorption ne pouvant jouer qu'un rôle insignifiant pour cette raie.

La différence entre les deux cas est évidente : l'état initial est l'état fondamental dans le cas de l'absorption, et l'état excité dans le cas de la luminescence. Mais l'explication du fait que les dissymétries sont de sens opposés reste à trouver.

Le champ électrique cristallin. M^elle^ R. Brunetti (1928), s'appuyant sur les recherches qui viennent d'être résumées, et l'auteur (1929) ont (indépendamment) établi que les caractéristiques des décompositions magnétiques des raies des cristaux révèlent l'action d'un champ magnétique sur des états déjà partiellement décomposés par un champ électrique.

Les spectres des cristaux étudiés sont du type „spectres de lignes", mais ils sont formés de composantes discrètes, et fortement séparées' dues à la suppression partielle, par le champ cristallin, de la dégénérescence des états des ions libres.

Dans l'effet Stark, un champ électrique homogène agit par sa grande intensité. Ici c'est une influence différente : le champ électrique n'est pas homogène, et précisement son action est forte à cause de sa grande inhomogénéité.

La suppression partielle de la dégénérescence, par le champ cristallin, est la cause de la simplicité des décompositions observées sous l'action d'un champ magnétique ; les résultats de M. Spedding, sur le chlorure de gadolinium, en donnent une excellente confirmation, car c'est un cas où l'état fondamental (état *S*) garde sa dégénérescence dans un champ électrique, ou subit une décomposition en niveaux extrêmement peu écartés.

L'auteur n'a examiné que le cas idéal d'un champ axial cylindrique. A la même époque M. Bethe, qui n'avait pas eu connaissance des expériences, a établi par la théorie que les niveaux d'énergie doivent être décomposés par le champ interne, et il a traité le problème en tenant compte de la symétrie cristalline ; dans un second mémoire

(1930) il a réussi à rendre compte des principaux résultats expérimentaux, dans le cas où l'axe optique est parallèle au champ magnétique.

Le rôle du champ cristallin domine toute la question du paramagnétisme des cristaux, surtout aux basses températures (anomalies cryomagnétiques de Kamerlingh Onnes). Depuis que son importance a été reconnue, les théories du paramagnétisme ont pu être précisées (H. A. Kramers, J. H. van Vleck). Il n'est pas sans intérêt de remarquer que ces progrès ont eu pour origine des observations purement spectroscopiques, ainsi que l'emploi des basses températures dans l'étude des propriétés optiques et magnéto-optiques des cristaux.

Reçu, 1 avril 1935.

NEW MEASUREMENTS OF THE SUSCEPTIBILITY OF THE IONS $Gd.^{+++}$, $Tb.^{+++}$, $Dy.^{+++}$, $Ho.^{+++}$, and $Er.^{+++}$

by B. CABRERA, Madrid

Instituto Nacional de Fisica y Quimica

1. The explanation of the magnetic properties of the atom has considerably advanced these late years, chiefly thanks to Van Vleck's work [1]), though the theory, supposes the freedom of movement of the atoms, a circumstance which can only be realised with more-atomic gases. Already Hund [2]) drew attention to the formal coincidence of the regularity in the variation of the atomic moments of the elements of the rare earths, on one hand as it is calculated starting from the electron configuration, to which the quantum theory leads, and on the other hand as it follows from experiment. The only important difference was referred to samarium and europium, but Van Vleck's more complete theory rectifies Hund's values so far that it reduces the difference to limits which are comparable with those of the other elements.

To be able to judge the coincidence pointed out above it is necessary to determine the range of the uncertainty which ensues from the experimental errors. This discussion presents serious difficulties, because the errors may be due both to physical measurements and to the degree of purity of the substances studied. Nevertheless we have not to do here with a problem that is insoluble within the possibilities of the experimental technique within our reach.

2. For this purpose we started by modifying our installation according to the Faraday-method, in order to eliminate various causes of error. The most important of these is the variation of field ensuing from uncontrollable changes, which are ultimately due to the

1) Van Vleck, „Electric and magnetic susceptibilities". Oxford 1932.

2) F. Hund, „Zeits. f. Physik **33**, 855, 1925.

phenomena of hysteresis. This has induced us to replace the electromagnet by a permanent magnet of steelcobalt KS, provided with two coils, which renders it possible to regulate the magnetisation according to our convenience. Without doubt the action is inferior to that of an electromagnet, but on the other hand, we obtain much more constant values.

These constant values may be appreciated studying the action exercised upon a tube containing manganic pyrophosphate, used as standard in the measurements carried out in the interval between January 22 and February 4. The product of the field-action F, by $T + \Delta$, (where T is the absolute temperature of the observation, and $\Delta = 23$ is the additive constant of the law of Curie-Weiss) may serve as a clue to the accidental errors, since according to the law mentioned, which is well established for this substance, the product must be constant. The results for the calculation in question are as follows:

Date	22/I	22/I	24/I	24/I	25/I	26/I	28/I	28/I
$T+23$	316.9	316.9	316.4	317.4	317.4	317.1	315.2	315.0
F	51.69	51.70	51.66	51.52	51.53	51.52	51.92	51.86
$F\ (T + \Delta)$ . .	16381	16384	16371	16378	16381	16363	16365	16336
	+11	+14	+1	+8	+11	—7	—5	—34

Date	29/I	29/I	30/I	30/I	1/II	1/II	2/II	
$T+23$	315.1	314.9	314.9	314.7	316.0	315.0	316.8	
F	51.91	51.83	51.97	51.91	51.97	51.91	51.73	
$F\ (T + \Delta)$ . .	16357	16321	16365	16336	16423	16398	16390	
	—13	—49	—5	—34	+53	+28	+20	

where the last row gives the differences from the mean value of F $(T + \Delta)$.

$$16370 \pm 53.$$

The samples reduced to powder fill a small glass cylinder sealed after being evacuated. As, we moreover, always work at reduced pressure, the expression of the action will be

$$F = \frac{1}{2} \varkappa_c \int \frac{dH^2}{dx} dv + \frac{1}{2} \varkappa_v \int \frac{dH^2}{dx} dv + f$$

where $\varkappa_c$ is the susceptibility of the substance studied, $\varkappa_v$ that of the glass. The first two terms of the second member represent the actions

of the field on the body and the tube, while f corresponds to the support. Its value is determined by replacing the tube in which the substance is contained, by one of the same dimensions and the same kind, but empty. From the foregoing equation the following equation is easily derived:

$$F = \frac{1}{2}\chi_c \left[\frac{dH^2}{dx}\right]_c m + \frac{1}{2}\chi_v \left[\frac{dH^2}{dx}\right]_v m_v + f,$$

where the square brackets indicate the mean value of the magnitude dH^2/dx inside the volume occupied by the substance c and the tube v. With the dimensions of the tubes used, the volume of which is of the order of a fourth cm^3, we may assume $[dH^2/dx]_c = [dH^2/dx]_v$.

The experiment to eliminate f gives really

$$f' = f + \frac{1}{2}\chi_v \left|\frac{dH^2}{dx}\right._v, m_v,$$

so that:

$$F - f' = \frac{1}{2}\chi_c \left[\frac{dH^2}{dx}\right]_c m + \frac{1}{2}\chi_v \left[\frac{dH_2}{dx}\right]_v \Delta m_v = \frac{m}{2}\left[\frac{dH^2}{dx}\right]\left(\chi_c + \chi_v \frac{\Delta m_v}{m}\right.$$

if

$$\Delta m_v = m_v - m_{v'}.$$

When we repeat the experiment with manganese pyrophosphate, we obtain:

$$F_0 - f' = \frac{m_0}{2}\left[\frac{dH^2}{dx}\right]\left(\chi_0 + \chi_v \frac{\Delta m_v}{m_0}\right)$$

and

$$\frac{\chi_c + \chi_v \frac{\Delta m_v}{m}}{\chi_0 + \chi_v \frac{\Delta m_v}{m_0}} = \frac{F - f'}{F_0 - f'} \quad \frac{m_0}{m}$$

The value of the correction terms $\chi_v\,(\Delta m_v/m)$ is obtained from the equation

$$\chi_v = -2.28\,[1 - 0.044\,(t - 20)]\,.\,10^{-7}$$

derived from the measurement of χ_v for the glass of which the tubes are made, previously pulverized in an agate mortar, and carefully washed to eliminate any foreign substance. The form between parentheses determines the variation of χ_v with the temperature; it

has been calculated from the investigation previously carried on with Fahlenbrach[1]). The factor $\Delta m_v/m$, which represents the difference of mass of the tube containing the substance and the empty tube, Δm_v, divided by the mass of the substance, is different for the different tubes, both as regards value and as regards sign. The complete term χ_v $(\Delta m_v/m)$ is comparable with the correction by diamagnetism of the anion, and therefore frequently less than a thousandth of χ_c or χ_v, but we have preferred to apply it in all cases.

For the measurement of every χ_c we have determined F, F_0 and f' on the same day assuming for the first two quantities a symmetric position so that when the bodies a, b, and c have been studied, the measurements have been made in the succession F_a, F_b, F_c, F_0, F_c, F_b, F_a and f' at the beginning or the end of the series. The temperature has frequently varied by some tenths of a degree in the total period. And in order to reduce f' in any case to the value corresponding to the temperature of the measurement of F, we study the variation of f' between 0° and 40°, in which we find a perfectly linear variation according to the formula

$$f' = f'_0\,(1 + 0{,}0043\,t)$$

Every F is measured from the distance between the two maximum deviations when the magnet is uniformly displaced normal to its axis.

The value adopted is the mean value of four of these readings, corrected by substituting the arc for the tangent, and for the distance between the mirror and the axis of rotation. Here follows one of these measurements as example:

T	+	—	F	ε
	86.00		77.45	+ .01
		8.55		
1.636				
		8.32		
	85.78		77.46	+ .02
	85.90		77.43	— .01
		8.47		
1.646				
		8.37		
	85.79		77.42	— .02
1.641 = 22°2			77.44	± $.02_5$

1) B. Cabrera and H. Fahlenbrach, „Zeits. f. Phys. **89**, p. 682. An. Soc. Esp. Fis. Quim. **32**, p. 543, 1934.

3. The formula which serves for the determination of χ, shows that the measurement of m is as important as that of F. As regards the advantage attending the use of substances with the smallest volume possible in order to ensure the constancy of $[dH^2/dx]$ within the space these substances occupy, m is always of the order of a few centigrams, and its measurement must be made with the greatest care in order to be accurate to a hundredth milligram. The weighings are made with a Sauter balance, for a maximum weight of 5 grams, and sensitiveness 0,01 mg., one of the pans having been replaced by a vertical permanent magnet, which moves along the axis of a coil, the current of which is measured by a Siemens milli-amperimeter, provided with a luminous pointer, and having a sensitiveness sufficient to show a deviation of fifty scalar divisions for a miligram overweight. The weighing takes place according to the following scheme

$$\text{1st equilibrium } T_a \quad + p_1 + ki_1 = K$$
$$\text{2nd} \quad ,, \quad T_a + c + p_2 + ki_2 = K,$$

where T_a is the tube which must contain the substance c; p_1 and p_2 represent the integer number of milligrams; i_1 and i_2 the current intensities required to establish the equilibrium; k is the factor which reduces the intensity measured to mass and K is a constant. After these two weighings the vacuum in T_a is made, the tube being sealed at a narrowing prepared beforehand, so that the tube practically has an equal volume in all cases. Then the rest of the tube is placed on the balance, which gives the third equilibrium

$$\text{3d equilibrium } RT_a + p_3 + ki_3 = K$$

These three equations together enable us to calculate:

$$m_c = p_1 - p_2 + k\,(i_1 - i_2)$$
$$m_{T_a} = T_a - RT_a = p_3 - p_1 + k\,(i_3 - i_1)$$

applying, of course, all the necessary corrections, and making use, for k, of the coefficient obtained by adding a milligram to p.

4. Our preceding work [1]) has shown that in the elements of the

1) Inst. Int. de Phys. Solvay, „Le magnetisme. VI Conseil, oct. 1930, pg. 141.

rare earths in the form of sesquioxides and anhydrous sulphates either the law of Curie-Weiss is fulfilled:

$$\chi(T + \Delta) = C,$$

or the more complicated law:

$$(\chi + k)\ (T + \Delta) = C,$$

which essentially agrees with the existence of the term N_α of Van Vleck's theory.

The first case occurs for Gd^{+++}, Tb^{+++}, Dy^{+++}, Ho^{+++} and Er^{+++}, and all the others refer to the second case. Without doubt in this second case the accuracy to be ascribed to the values which are to be compared with the theory, is less on account of the greater number of available coefficients. Besides, when we confine ourselves to the five first substances we have the advantage to work with very great values of χ_c, and this renders it possible to reach great accuracy with small quantities.

In order to obtain practical results to test the theory, it is not sufficient to measure χ at a definite temperature, but it is absolutely necessary to know its variation with temperature as follows from the presence of the constant Δ in the formula. Our first measurements on the rare earths used by Hund, were performed on a series of octohydratic sulphates, kindly supplied by the well-known specialist Auer von Welbach. Only the *Tu* and the *Tb* were given to us as oxides, which had to be converted into sulphates. The calculations to arrive at the atomic constants of these substances were carried out assuming that the law of Curie $\chi T = C$ holds for all of them. At the time this hypothesis seemed correct, among other reasons in view of the accuracy with which the theory of Langevin seemed proved by the measurements of Kamerlingh Onnes and Woltjer on $Gd_2(SO_4)_3 8H_2O$ [1]). Undoubtedly the hypothesis cannot be far from reality, but it seems not to be accurate in the degree required for the present perfection of experimental methods. Hence an equation of Curie-Weiss has been proposed for the same $Gd_2(SO_4)_3 8H_2O$ at high temperature with $\Delta = 2$, and the measurements by De Haas, Wiersma and Capel [2]) for $Er_2\ (SO_4)_3\ 8H_2O$ are in good agreement between 14° and 285°, K assigning the value 1,9 to Δ.

1) H. R. Woltjer and K. Onnes, „Comm. Lab. Leiden, no. 173*c*, 1925.
2) Comm. Lab. Leiden, 1929.

Of late years we have preferred for this reason to use the anhydrous sulphates and sesquioxide for the determination of the atomic constant. For this purpose we started, with Duperfier, the study of the variation of χ_c in the region of the surrounding temperature to about 630°K, which rendered it possible to obtain almost the only values of Δ that existed up to quite recently. At present it is necessary to add the values obtained in our institute by Velayos making use of the same substances betweeen the temperature of liquid air and about 700°K. The following table records the Δ known at present for the 5 elements which interest us.

	Cabrera and Duperier	Velayos	Williams	K. Onnes and Oosterhuis
$Gd_2(SO_4)_2$ . .	— 0,6	+ 0,4		
Gd_2O_3	+ 13,3	+ 18,4	+ 9,0	
$Tb_2(SO_4)_3$ . .	+ 2,3			
$Dy_2(SO_4)_3$ . . .	+ 10,8			
Dy_2O_3	+ 19,0	+ 20,8	+ 14,0	+ 16
$Ho_2(SO_4)_3$ . . .	+ 8,1			
Ho_2O_3	+ 13,9			
$Er_2(SO_4)_3$ . . .	+ 10,8			
Er_2O_3	+ 15,0	+ 13,4	+ 12,0	

Besides Velayos[1]) has confirmed the existence of the coefficient k of the second law for Nd^{+++} and Pr^{+++}.

5. The measurements the results of which we will write down presently, have been performed on sulphates and oxides taken from the series of the preparations of Auer, which we have already mentioned, and also on oxides of Urbain and Van Prandtl, this last supplied by Hilger with a certificate of spectographic analysis carried out by H. Brand. This is the case with the oxides of Gd^{+++} and Dy^{+++}, to which Prandtl, and Brand ascribe a purity of the order of 99,99%. The results of our measurements are recorded in the following table, chiefly referring to Curie's constant (C_a) relative to every ion.

1) S. Velayos, „An. Soc. Esp. Fis. Quim. 33, 5, 1935.

Substance	Prepared by	Δ	Ca	ε	n_w
Gd^{+++} $j = {}^7/_2$, $g = 2$; $Ca = 7.821$; $n_w = 39.26$					
Gd_2O_3	Prandtl	+ 18,4	7,648	± 0,018	38,83
id.	Urbain	,,	7,815	± 0,006	39,25
$Gd_2(SO_4)_3\ 8H_2O$	Aüer	0	7,828	± 0,030	39,28
Tb^{+++} $j = 6$, $g = {}^3/_2$, $Ca = 11.731$; $n_w = 48,08$					
$Tb_2(SO_4)_3$ . . .	Aüer	+ 2,4	11.193	± 0,025	46,97
$Tb_2(SO_4)_3\ 8H_2O$	id.	0	11,406	± 0,050	47,41
Dy^{+++} $j = {}^{15}/_2$; $g = {}^4/_3$; $Ca = 14{,}069$; $n_w = 52,65$					
Dy_2O_3	Prandtl	+ 20,8	13,788	± 0,070	52,23
id.	Urbain	,,	13,617	± 0,030	51,81
$Dy_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	Aüer	0	13.615	± 0,050	51,80
Ho^{+++} $j = 8$; $g = {}^5/_4$; $Ca = 13,965$; $n_w = 52,46$					
Ho_2O_3	Aüer	13,7	13,529	± 0,030	51,71
$Ho_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	,,	0	13,324	± 0,060	51,25
Er^{+++} $j = {}^{15}/_2$; $g = {}^5/_4$; $Ca = 11,396$; $n_w = 47,39$					
Er_2O_3	Aüer	13,4	11,135	± 0,012	46,85
$Er_2(SO_4)_3$. . . .	,,	10,8	11,299	± 0,030	47,19
Er(SO), $8H_2O$ . .	,,	0	11,099	± 0,030	46,77

6. Our reasoning must be based on the value of the constant of Curie obtained theoretically by means of the expression

$$Ca = g^2 . j\,(j + 1)\,\frac{\mu_B^2}{3R},$$

in which

$$\mu_B = N \;{}_{4\pi mc} = 5563.9$$

is the magneton-gram of Bohr derived from the spectroscopic

value adopted by R. T. Birge[1]), R is the gas constant for the gram molecule, j the internal quantum number of the ion, and g the constant of Landé. These constants, as well as C_a, are recorded in the table. With the value derived from this formula, the values obtained experimentally, must be compared, the accuracy of which can be appreciated by the maximum differences of the individual values compared with the mean values mentioned in the table. To these mean values from 4 to 8 independent determinations have contributed.

Only in the case of Gd^{+++} the theoretical constant is found within the range of the empirical values. As regards the Gd_2O_3 of Prandtl supplied by the firm of Hilger, our constant C_a is much smaller than the theoretical value, but it is noteworthy that Velayos has found in our institute that $C_a = 7.705$, which is higher than ours, though it does not come up to the theoretical value.

The differences for the remaining ions are much more remarkable, a circumstance of the greatest importance for Dy^{+++}, since the chemical impurities, required to reduce C in the necessary proportion would have to reach 0.02 in the extreme case that they are diamagnetic bodies, a value that cannot be accepted seeing the purity ascribed to the sample.

Interesting is the comparison of the values of C_a referring to the oxide and the octohydratie sulphate of Auer with the ions examined: Ho^{+++} and Er^{+++}. The lower values obtained in both cases for the octohydrates cannot be attributed to the difference in purity, since the oxides have been obtained simply by rising the temperature to 1000° during the time required to reach the constant weight. The reason of the difference may be found in the existence of a constant Δ for the octohydrates. The investigation of $Er_2(SO_4)_3 8H_2O$ by De Haas, Wiersma and Capel has given $\Delta = 1.9$, which introduced in the calculation of our observations raises C_a from $= 11.099$ to $= 11.171$, which is comparable with the value corresponding to the sesquioxide $C_a = 11.135$.

This result has led us to think that the same thing must take place in the case of Ho^{+++}, and by the comparison of the two constants, we might suppose

$$\Delta = \frac{C'_a - C_a}{\chi_a},$$

1) R. T. Birge, „Phys. Rew. Supp. I, 1929.

C'_a being the constant of Ho_2O_3 and C_a that of the sulphate. From this a Δ may be derived in the neighbourhood of 4.4. But in a research that is not yet completed, Velayos has studied the variation of χ with T for the same $Ho_2 (SO_4)_3 8H_2O$, and obtains $\Delta = 6.4$. Calculating our observations with this, the C_a of the sulphate rises to 13.615, the difference of which from the value for the oxide lies within the errors of observation. Applying the same reasoning as before to $Dy_2 (SO_4)_3 8H_2O$, we can identify our C_a with that Dy_2O_3 by introducing $\Delta = 3.7$. Velayos obtains $\Delta = 4.3$, which makes C_a rise to 13.815, which may be identified with the constant for the oxide.

7. So far the comparison of the theory with the empiric results has been made by making use of the atomic moments, the theoretical value of which is:

$$\mu = \sqrt{3RC} = g \sqrt{j(j+1)}\, \mu_B.$$

On the ground of the evident existence of a greatest common divisor of these moments, this divisor has generally been assumed as unit of moment in the literature, under the name of magneton Weiss μ_w. When the value 1125,0 is ascribed to it, as we proposed before, the atomic moment expressed in Weiss-magnetons will be

$$n_w = 4.946\, g \sqrt{j(j+1)}$$

Thes values, and also the simple results $(1/\mu_w) \sqrt{3RC}$, which must be full numbers according to Weiss' hypothesis, are added to the table. Our present results are no reason for rejecting the said hypothesis, though they have not sufficient strength to establish it, especially when the frequent proofs are taken into account which the general theory has received in other regions of atomic physics. Before pronouncing a definite opinion on the agreement or non-agreement between the magneton theory and the empirical results, a quantitative analysis of our products is required, which has already been started by Piña de Rubies. But it is of importance to point out that at present it is difficult to accept the existence of impurities in sufficient quantities to account for the difference between the theoretical and the empirical values, with the sole exception of Gd^{+++}.

Received 4 April 1935.

DETERMINATION OF THE g-VALUES OF THE TERMS OF A SPECTRUM

by M. A. CATALAN (Madrid) and F. POGGIO (Madrid)

Instituto Nacional de Fisica y Quimica, Madrid

It is difficult to obtain the g factors of all the terms of a spectrum, owing to the fact that in the Zeeman-effect a total resolution is obtained only for a small number of lines. Nevertheless it is of the greatest importance to obtain the g of all the terms.

When the spectrum is structurally analysed, some more lines can be resolved, if the g of one of the terms is known, as was shown by Shenstone and Blair [1]), Russell [2]), Martinez Sancho [3]), and Catalán and Poggio [4]).

To obtain the values of g in these cases the solution of simple equations is required, but the computation becomes very elaborate, when the lines are numerous. As the coefficients in the equations are always the same, we have calculated them once for all, and we have combined them in tables, which enables us to obtain the values of g easily. As the method here adopted [might be useful for others, we have decided to make it known.

We shall call the g values of the two levels which form the line g_x and g_y, g_y being the g corresponding with the level of the greatest J.

ODD MULTIPLICITIES

When the value of the g of one of the terms is known, we calculate the g of the other term.

Example: WI [4]) 3654,20. $a\,{}^5D_2 - 36^0_1$; (0) 1,56.

1) Shenstone a Blair. Phil. Mag. **8**, 765, 1929.
2) Russell. Phys. Rev. **36**, 1590, 1930.
3) Martinez Sancho. An. Soc. Esp. Fis. Quim. **30**, 567, 1932.
4) Catalán y Po[illegible]o. An. Soc. Esp. Fis. Quim. **32**, 255, 1934.

The value of g_y derived from the investigation of other lines is:

$$g_y = 1,50$$

Applying the corresponding formula we obtain

$$3.00 \times 1.50 \pm 2.00 \times 1.56 = 1.38$$

value very close to others of the level 36^0_1.

Case $Jx \neq Jy$			
Jx	Jy	gx	gy
0	1	0	$1.00\ B\sigma$
1	2	$3.00\ gy \pm 2.00\ B\sigma$	$0.33\ gx \mp 0.67\ B\sigma$
2	3	$2.00\ gy \pm 1.00\ B\sigma$	$0.50\ gx \mp 0.50\ B\sigma$
3	4	$1.67\ gy \pm 0.67\ B\sigma$	$0.60\ gx \mp 0.40\ B\sigma$
4	5	$1.50\ gy \pm 0.50\ B\sigma$	$0.67\ gx \mp 0.33\ B\sigma$
5	6	$1.40\ gy \pm 0.40\ B\sigma$	$0.71\ gx \mp 0.29\ B\sigma$
6	7	$1.33\ gy \pm 0.33\ B\sigma$	$0.75\ gx \mp 0.25\ B\sigma$

Example: WI 3526.86 $3_3 — 83^0_3$ (0.82) 1.09

$$g_x = 1.09 + 0.194 \times 0.82 = 1.09 + 0.16 = 1.25$$

$$g_y = B_\sigma — 0.194 \times 0.82 = 1.09 — 0.16 = 0.93.$$

The value 1,25 corresponds to the level 83^0_3, since the value found by studying other lines of the same level is 1,24.

The value 0,93 corresponds to the level 3_3. From the study of other lines 0,92 has been found.

Case $Jx = Jy$		
$Jx = Jy$	gx	gy
1	$B\sigma + 0.500\ B\pi$	$B\sigma — 0.500\ B\pi$
2	$B\sigma + 0.278\ B\pi$	$B\sigma — 0.278\ B\pi$
3	$B\sigma + 0.194\ B\pi$	$B\sigma — 0.194\ B\pi$
4	$B\sigma + 0.150\ B\pi$	$B\sigma — 0.150\ B\pi$
5	$B\sigma + 0.122\ B\pi$	$B\sigma — 0.122\ B\pi$
6	$B\sigma + 0.103\ B\pi$	$B\sigma — 0.103\ B\pi$
7	$B\sigma + 0.090\ B\pi$	$B\sigma — 0.090\ B\pi$

To obtain the Zeeman-effect when the values of the two g's are known
Example: WI. 3468,41 $4_2 — 86^0_3$.
The parallel component will be 0, the vertical one will be calculated by the formula:

$$B_\sigma = 2{,}00\, g_y — 1{,}00\, g_x.$$

The values derived from the study of other lines being:

$$4_2,\ g_x = 1{,}10 \text{ and for } 86^0_3,\quad g_y = 1{,}18, \text{ we get:}$$

$$B_\sigma = 2{,}00 \times 1{,}18 — 1{,}00 \times 1{,}10 = 1{,}26$$

The calculated effect is (0) 1,26, the observed effect is also (0) 1,26.

Case $Jx \neq Jy$			
Jx	Jy	$B\pi$	$B\sigma$
0	1	Zero values in all cases	g_y
1	2		1.50 g_y—0.50 g_x
2	3		2.00 g_y—1.00 g_x
3	4		2.50 g_y—1.50 g_x
4	5		3.00 g_y—2.00 g_x
5	6		3.50 g_y—2.50 g_x
6	7		4.00 g_y—3.00 g_x

Example: WI. 4109,76 $3_3 — 60^0_3$.
The values assumed for g are:

$$\text{for } 3_3, g = 0{,}92 \text{ and for } 60^0_3,\ g = 1{,}12$$

$$B_\pi = 2{,}57\,(g_x — g_y) = 2{,}57 \times 0{,}20 = 0{,}51$$

$$B_\sigma = 0{,}50\,(g_x + g_y) = 0{,}50 \times 2{,}04 = 1{,}02.$$

The calculated effect is (0,51) 1,02 and the measured effect is (0,56) 1,02.

Case $Jx = Jy$		
$Jx = Jy$	$B\pi$	$B\sigma$
1	1.00 (g_x — g_y)	In all cases 0.50 (g_x — g_y)
2	1.79 (g_x — g_y)	
3	2.57 (g_x — g_y)	
4	3.33 (g_x — g_y)	
5	4.09 (g_x — g_y)	
6	4.85 (g_x — g_y)	
7	5.55 (g_x — g_y)	

EVEN MULTIPLICITIES

To calculate the g of the other term when the value of one g is known.

Example: Cr. II [1]) $\lambda = 2678{,}802$; $a\,{}^6D_{1\frac{1}{2}} - z\,{}^6D_{2\frac{1}{2}}$; (0) 1,61.

For the level $z\,{}^6D_{2\frac{1}{2}}$ (that of the greatest J) the value of $g = 1{,}79$ is known.

Applying the formula of series $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, we have

$$g_x = 2{,}333\ g_y - 1{,}333\ B_\sigma = 2{,}333 \times 1{,}79 - 1{,}333 \times 1{,}61 = \\ = 4{,}17 - 2{,}14 = 2{,}03.$$

This value is very close to that derived from other lines: 2,01.

Case $J_x \neq J_y$			
J_x	J_y	g_x	g_y
$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$5\ g_y - 4\ B_\sigma$	$0.800\ B_\sigma + 0.200\ g_x$
$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$2.333\ g_y - 1.333\ B_\sigma$	$0.571\ B_\sigma + 0.488\ g_x$
$2\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$1.800\ g_y - 0.800\ B_\sigma$	$0.444\ B_\sigma + 0.555\ g_x$
$3\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$1.571\ g_y - 0.571\ B_\sigma$	$0.363\ B_\sigma + 0.636\ g_x$
$4\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$1.444\ g_y - 0.444\ B_\sigma$	$0.307\ B_\sigma + 0.692\ g_x$
$5\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	$1.363\ g_y - 0.363\ B_\sigma$	$0.266\ B_\sigma + 0.733\ g_x$

Example: Cr. II $\lambda = 3147{,}224$; $a\,{}^4D_{3\frac{1}{2}} - z\,{}^4F_{3\frac{1}{2}}$; (0,63) 1,46.

The formulae that are to be applied are :

$$g_y = B_\sigma - 0{,}169\ B_\pi \ y\ g_x = B_\sigma + 0.169\ B_\pi$$

$$g_y = 1.46 - 0.169 \times 0.63 = 1.46 - 0.11 = 1.35$$

$$g_x = 1.46 + 0.169 \times 0.63 = 1.46 + 0.11 = 1.57.$$

The values derived from other lines are:

$$g_y = 1{,}25$$
$$g_x = 1{,}54.$$

Case $J_x = J_y$		
$J_x = J_y$	g_y	g_x
$\frac{1}{2}$	$B_\sigma - B_\pi$	$B_\sigma + B_\pi$
$1\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.357\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.357\ B_\pi$
$2\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.228\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.228\ B_\pi$
$3\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.169\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.169\ B_\pi$
$4\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.134\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.134\ B_\pi$
$5\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.111\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.111\ B_\pi$
$6\frac{1}{2}$	$B_\sigma - 0.095\ B_\pi$	$B_\sigma + 0.095\ B_\pi$

1) M. A. Catalán. An. Soc. Esp. **28**, 611, 1930 y Handbuch d. Spec. Kayser u Konen (**8**, I, p. 573, 1932).

To obtain the Zeemaneffect, when the values of the two g's are known

Example: Cr II. λ 3754,60; $b\,^4D_{1\frac{1}{2}} - z\,^4F_{2\frac{1}{2}}$; (0) 0,89.

The g-values obtained by the study of other lines are:

$$\text{for } b^4D_{1\frac{1}{2}},\ g = 1{,}24 \text{ and for } z^4F_{2\frac{1}{2}},\ g = 1{,}04.$$

$B_\sigma = 1{,}75\ g_y - 0{,}75\ g_x$, g_y representing as usual the g for the highest value of J. Hence:

$$B_\sigma = 1{,}75 \times 1{,}04 - 0{,}75 \times 1{,}24 = 0{,}89.$$

The effect measured is also 0,89.

Case $J_x \neq J_y$			
J_x	J_y	B_π	B_σ
$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	Zero values in all cases	$1.25\ g_y - 0.25\ g_x$
$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$		$1.75\ g_y - 0.75\ g_x$
$2\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$		$2.25\ g_y - 1.25\ g_x$
$3\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$		$2.75\ g_y - 1.75\ g_x$
$4\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$		$3.25\ g_y - 2.25\ g_x$
$5\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$		$3.75\ g_y - 2.75\ g_x$

Example: Cr. II λ = 4132,45; $a\,^4P_{1\frac{1}{2}} - z\,^4D_{1\frac{1}{2}}$; (0,81) 1,48.

The g-values obtained from other lines are:

$$a\,^4P_{1\frac{1}{2}},\ g = 1{,}76 \text{ and}$$
$$z\,^4D_{1\frac{1}{2}},\ g = 1{,}30.$$

We get for B_σ:

$$B_\sigma = 0{,}50\,(1{,}76 + 1{,}30) = 1{,}53 \text{ and for } B_\pi:$$
$$B_\pi = 1{,}40\,(1{,}76 - 1{,}30) = 0{,}64.$$

Case $J_x = J_y$		
$J_x = J_y$	B_π	B_σ
$\frac{1}{2}$	$0.500\ (g_x - g_y)$	
$1\frac{1}{2}$	$1.400\ (g_x - g_y)$	
$2\frac{1}{2}$	$2.185\ (g_x - g_y)$	
$3\frac{1}{2}$	$2.952\ (g_x - g_y)$	$0.50\ (g_x + g_y)$
$4\frac{1}{2}$	$3.712\ (g_x - g_y)$	
$5\frac{1}{2}$	$4.468\ (g_x - g_y)$	
$6\frac{1}{2}$	$5.222\ (g_x - g_y)$	

The practical method which we apply for the calculation of the values of g is the following:

A table is prepared, in the vertical columns of which the even levels are recorded, and in the horizontal rows the odd levels. The two values of g referring to every line are placed in the corresponding place.

We start calculating the values of *g* derived from the completely resolved lines and from the unresolved lines which directly yield the *two* values of *g*, e.g. on our partial table of WI, lines as $a\,^5D_0 — 14^0_1$ and $a^7\,s_3 — 35^3_0$ respectively. Afterwards these values of *g* enable us to calculate the unresolved lines because when the value of *g* of a level is known the *g* of the other level can be calculated by means of the preceding formulae. Finally the values ensuing from the unresolved lines $\Delta J = 0$ are considered.

In the following table the values in italics correspond to well resolved lines; *m* indicates that the mean value has been taken to calculate the other *g*. The remaining values with no special sign derive from unresolved lines which give the values of *g* directly.

In the righthand column and in the bottom row the mean values of *g* are recorded.

Example of calculation of the *g*-values in WI [1])

	$a^5\Gamma_0$	a^5D_1	a^5D_2	a^5D_3	a^5D_4	a^7S_3	Accepted *g*-value
14°_1	**0.00** **2.53**	**1.43** **2.40**	**1.50** **2.54**				2.53 A
17°_2			**1.47** **1.88**	**1.59** **2.02**		m 1.99 1.93	1.93 A
20°_1	**0.00** **0.50**	**1.58** **0.56**					0.51 A
21°_3			m 1.49 2.05	**1.49** **1.77**	1.48 1.86 m	**2.00** **1.76**	1.77 A
22°_2		m 1.49 1.94	1.51 1.51			m 1.99 1.89	1.91 D
24°_3			m 1.49 1.70	1.45 1.71	1.56 1.72 m	**2.00** **1.75**	1.75 A
32°_2		m 1.49 1.25	1.47 1.25			1.91 **1.22**	1.23 A
35°_3			m 1.49 1.67	1.61 1.61	1.46 1.62 m	2.00 1.60	1.61 C
43°_3			m 1.49 1.43	1.43 1.43		2.12 1.52	1.44 C
55°_2		m 1.49 1.52	1.51 1.51			1.98 1.52	1.52 B
	0.00 A	1.49 A	1.49 A	1.49 A	1.49 A	2.00 A	Accepted *g*-value

A. *g*-values determined from different lines well resolved.
B. „ „ „ one line „ „
C. „ „ „ different lines not resolved, giving good agreement.
D. „ „ „ „ „ „ „ giving not good agreement.

Received, 4 April 1935.

1) See Catalán y Poggio, loc. cit.

L'EFFET ZEEMAN ET LE MAGNÉTON

par D. HURMUZESCU, Bucarest

Nous nous associons avec ferveur aux hommages rendus au physicien P. Zeeman à l'occasion de cette manifestation destinée a honorer un nom qui représente un des phénomènes les plus importants de la physique actuelle et riche de possibilité nouvelles pour celle de demain.

Il y a presque quarante ans depuis la découverte du *phénomène Zeeman.*

A cette époque toute une pleiade de jeunes physiciens, cherchaient les actions des champs magnétiques, sur les propriétés physiques et autres manifestations de la matière.

Les expériences ont été entreprises sur la variation de la resistance électrique et de la force électromotrice, sur la deformation mecanique etc. par le champ magnétique.

Ces recherches étaient aussi provoquées par la réalisation des électroaimants beaucoup plus puissants dus aux études de H. du Bois et surtout de M. P. Weiss.

P. Curie publiait les très interessant résultats sur la susceptibilité de corps ferromagnétique, Weiss étudiait cette propriété parmi les différents cristeaux, moi même je cherche l'action du champ magnétique sur la force électromotrice des cellules aux electrods de fer et de nickel.

D'autres continuaient les recherches de Verdet sur les phénomènes électro-optique et magnéto-optique.

M. Zeeman a été attiré du commencement vers ces expériences et a publié une série d'expériences sur la détermination de la rotation du plan de polarisation.

Il chercha plus loin et plus intensement, ne se contenta plus d'observe d'altération du rayon par l'action du champ magnétique, il introduisait l'action du magnétisme sur le mécanisme même de la production du rayon lumineux, c. a. d. sur le phénomène même de

l'émission et fut heureux de constater l'altération connue en physique sous le nom de phénomène Zeeman.

L'importance de cette découverte s'est imposée dès le commencement et elle s'est accrue en apportant un grand appui et une admirable vérification à la théorie de la physique corpusculaire.

On definit aujourd'hui le phénomène Zeeman comme une modification par le champ magnétique des niveaux énergetiques que peut avoir un atome.

Modification qu'on peut considerer comme la scission des niveaux primitifs, simples, en une série d'autres niveaux equidistants et symetriques par rapport au niveau simple, d'origine.

La distance entre les différents niveaux croit avec le champ, suivant une formule dans la quelle se trouve

$$B = \frac{1e}{2mc}\frac{(h)}{2r}$$

qui represente le moment, magnétique du magnéton de Bohr — du, à l'introduction de cette unité dans la théorie quantique de l'atome — tandis que $(h/2r)$ represente l'unité de son moment cinétique.

Les valeurs calculées pour B de cette formule

$$B = 0{,}919.10^{20}$$

ne s'accordent pas avec le magneton experimental de P. Weiss

$$= 0{,}1855.10^{20}$$

presque cinq fois plus petit.

Des nouvelles recherches de l'effet Zeeman d'un coté et des nouvelles mesures pures magnétiques d'un autre, apporteront surement l'explication de cette discordance.

Les horizons nouveaux que degagent le *phénomène Zeeman* s'élargissent de plus en plus et le nom du grand professeur continuera de garder — en physique — toute son importance en stimulant sans cesse des nouvelles recherches — par la richesse de suggestions que contient le phénomène decouvert par lui.

Reçu 4 avril 1935.

WER HAT ZUM ERSTEN MAL EIN GAS VERFLÜSSIGT?

von ERNST COHEN und W. A. T. COHEN-DE MEESTER

„Mit Stolz dürfen wir darauf hinweisen, dass ebenso wie die Holländer zu den ersten gehörten, welche Entdeckungsreisen nach dem Norden unternahmen, unser Landsmann Van Marum zum ersten Male den Weg betrat, welcher im vorigen Jahrhundert zur Erreichung der tiefsten Temperaturen führte. Man hat behauptet, dass Van Marum zufälligerweise entdeckt habe, dass Ammoniak sich verflüssigen lässt und dass er die Bedeutung dieser, seiner Entdeckung nicht verstanden habe. Wie Bosscha in seiner schönen Rede bereits nachwies, ganz zu Unrecht."

So sprach Kamerlingh Onnes in seiner am 8. Februar 1904 zu Leiden gehaltenen Rektoratsrede: „Die Bedeutung exakter Messungen bei sehr tiefen Temperaturen".

In den folgenden Seiten [1]) soll sowohl auf Grund des heute vorliegenden historischen Materials wie an Hand unserer eignen Versuche der Nachweis erbracht werden, dass wir nicht dazu berechtigt sind, Van Marum als denjenigen zu betrachten, welchem zum ersten Male die Verflüssigung eines Gases gelang.

Zunächst die nackten Tatsachen: In seiner Abhandlung: „Description de quelques appareils chimiques nouveaux ou perfectionnés de la Fondation Teylerienne et des expériences faites avec ces appareils" schreibt Van Marum [2]): „L'appareil à comprimer l'air, que je viens de décrire, m'a servi pour faire et démontrer une expérience [3]) qui a beaucoup de rapport aux expériences décrites dans le chapitre

1) Vergleiche auch: Ernst Cohen, Chem. Weekblad **19**, 469 (1922).

2) Verhandelingen, uitgegeven door Teyler's Tweede Genootschap, Tiende stuk, Haarlem 1798, Seite 113 ff.

3) J'ai fait cette expérience la première fois avec M. A. Paets van Troostwyk, en Mars 1787.

précédent, puisqu'elle fait voir, comme ces expériences, que l'état aëriforme de quelques fluides cesse, et qu'ils se changent en liquides, quand ils sont exposés au degré de pression, qui y est nécessaire. Quand on met du *gaz ammoniaque* (produit d'*ammoniaque* par la chaleur) dans un tuyau de verre *ab* (Fig. 2) sur du mercure, en plaçant ce tuyau dans un verre *c* rempli de mercure, à côté d'un autre tuyau *de* de la même longueur, qui est rempli d'air atmosphérique exactement à la même hauteur, et quand on comprime l'air dans le récipient, dans lequel cet appareil est placé, alors on voit, déjà avant que l'air soit comprimé à une double densité dans le récipient, que le gaz ammoniaque occupe moins de place dans le tuyau *ab*, que l'air atmosphérique dans le tuyau *de*, et qu'il est par conséquent plus condensé que celui-ci. Et quand on a comprimé l'air dans le récipient jusqu'à ce que l'air atmosphérique dans le tuyau *de* n'occupe plus que $\frac{1}{3}$ de l'éspace, qu'il occupait avant la compression: (ce qui indique que la densité de l'air dans le récipient est trois fois plus grande que celle de l'atmosphère) alors on voit le mercure monter en *ab* jusqu'à l'extrémité du tuyau, et le gaz ammoniaque entièrement changé en liquide. Lorsqu'on donne issue à l'air comprimé du récipient, en ouvrant son robinet, l'ammoniaque reparôit en fluide aëriforme, et il occupe à-peu-près le même espace dans le tuyau qu'auparavant, aussi-tôt que l'air du récipient est rétabli à la densité de l'air de l'atmosphère". Es ist der hier beschriebene Versuch, welcher Jamin dazu veranlasste in seiner Abhandlung „Comment l'air a été liquéfié" [1]) Van Marum als den Mann zu bezeichnen, dem wir die Verflüssigung der Gase verdanken. Indes ist das Lob, welches er dem Harlemmer Medico-Physiker spendet, nur ein scheinbares, denn er tut es in folgenden Worten: „Van Marum, physi-

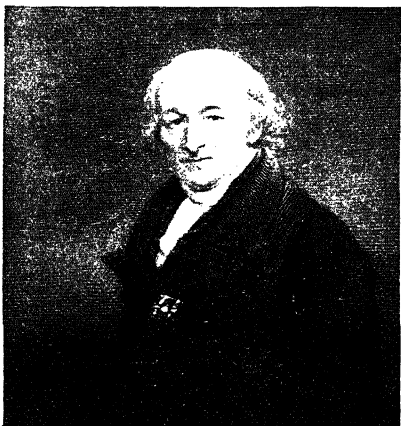



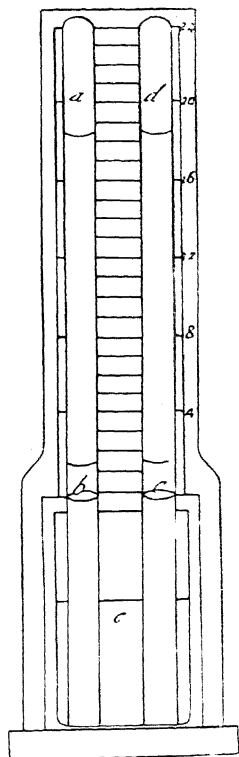
Fig. 1. Martinus van Marum (1750—1837)

1) Revue des deux Mondes 54. Année, 3e période **69**, 82 (1884).

cien et chimiste de Harlem, est connu pour avoir construit cette antique et respectable machine électrique, la plus grande connue, que nous avons admirée à l'exposition d'électricité; il méritait de rester célèbre, à plus juste titre, pour avoir le premier liquéfié un gaz. Voulant savoir si l'ammoniaque obéit à la loi de Mariotte, il la comprima, et, à six atmosphères, il la vit changer brusquement d'état pour devenir un liquide transparent. Van Marum n'était pas un esprit de bien grande portée, il ne prévit pas les conséquences générales de son expérience et n'en tira que l'honneur de l'avoir réussie le premier". Es sind diese Worte, welche Bosscha im Jahre 1887 in seiner Kongressrede [1]) über das Leben und Wirken von Van Marum einer eingehenden Kritik unterzog.

Fig. 2.

Zunächst sei bemerkt, dass sowohl Jamin wie auch Bosscha die Fussnote der Van Marumschen Abhandlung (oben, Seite 395) übersehen haben. In ihrem Gedankengang fiele demnach nicht Van Marum allein, sondern auch Paets van Troostwijk, dem Amsterdamer Kaufmanne, welcher zu jener Zeit einer der führenden holländischen Chemiker war, das Verdienst zu, ein Gas zum ersten Male verflüssigt zu haben.

Jamin irrte sich abermals als er schrieb: „.... à six atmosphères, il la vit changer brusquement d'état....", da Van Marum mitteilt, dass jene Zustandsänderung bei *drei* Atmosphären Druck eintrat. Offenbar hat Bosscha diese Abweichung von dem Originaltext übersehen, denn er kopiert die oben zitierten Worte Jamins ohne weiteres, während er später, bei der Beschreibung des Versuchs von Van Marum (und von Paets van Troostwijk!) von *drei* Atmosphären Druck spricht.

1) Handelingen van het Eerste Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Amsterdam 1887. S. 63.

Wir wollen uns nunmehr dem von Van Marum und Paets van Troostwijk ausgeführten Experiment nochmals zuwenden und die Frage beantworten, ob dabei unter den damals obwaltenden Verhältnissen tatsächlich eine Verflüssigung des Ammoniaks stattgefunden haben kann.

Da die genannten Forscher nichts näheres über die Versuchstemperatur mitteilen, liegt es auf der Hand, dass dieselbe etwa 56°F. (= 13°C.) war, die nämliche, bei welcher Van Marum die Messungen ausführte, an welche sich der Ammoniakversuch nahe anschliesst (Vergleiche auch unten). Nun wissen wir aber seit Regnault's Untersuchungen (1862), dass flüssiges Ammoniak bereits bei 0°C. einen Druck von 4.2 Atm. aufweist. Erst zwischen —10° und —5°C. beträgt derselbe etwa 3 Atm. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, dass die von Van Marum und Paets van Troostwijk beobachtete Flüssigkeit nicht flüssiges Ammoniak gewesen sein kann.

Fig. 3. Adr. Paets van Troostwijk (1752—1837)

Wir haben zur Kontrolle versucht Näheres über die Versuchstemperatur in Erfahrung zu bringen und zwar durch Studium der nachgelassenen Papiere Van Marums, welche sich noch heute in den Archiven der Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen zu Harlem befinden. Tatsächlich nennt Van Marum in seinem eigenhändig verfassten Manuskripte der Notizen zu den 1792, 1793 und 1794 von ihm gehaltenen öffentlichen Vorträgen (Lectiones physico-chemicae juxta Lavoisierii tract. Elem.) 56°F. als die Temperatur, bei welcher er seine Versuche anstellte.

Diese eigenhändigen Notizen liefern uns indes auch nach anderer Richtung interessantes Material zu der uns hier beschäftigenden Frage.

Van Marum schreibt [1]): „III 8 Dez. 1792. *Gas alcalin in Flüssigkeit verwandelt.*

1) Die Notizen sind in holländischer Sprache geschrieben. Wir geben dieselben hier in deutscher Übersetzung.

2. Versuch. Wenn man in diesem Apparat das Gas alcalin (Ammoniak) dem Versuche unterwirft, beobachtet man, dass das Gas flüssig wird, falls es von einer Quecksilbersäule von etwa 90 Zoll gedrückt wird; wenn man aber das Quecksilber mittels des Hahnes *g* abzapft, wird die Flüssigkeit, in welche sich das Gas verwandelt hatte, wiederum gasförmig".

Im dem nächsten Vortrag fasst er das Ganze folgendermassen zusammen: „Wir wollen nun in aller Kürze zusammenfassen, was die Versuche des vorigen Vortrags und die heutigen uns gelehrt haben.

Dieselben haben gezeigt, dass: . . . .

7. Dass es elastische Fluida gibt, welche, obwohl dieselben ihren elastischen Zustand bei dem gewöhnlichen Atmosphärendruck dauernd beibehalten, bei einem Druck, welcher 4 Mal grösser ist als der der Atmosphäre, sich in Flüssigkeiten verwandeln, und dass diese letzteren sich wieder in elastische Fluida umwandeln, falls man nur jenen Grad des Druckes entfernt, welcher dieselben in den Flüssigkeitszustand gebracht hat".

Diese Notizen zeigen, dass die von Van Marum in verschiedenen Versuchen beobachteten „Verflüssigungsdrucke" zwischen 90 Zoll Quecksilberdruck (= 3 Atm.) und 4 Atmosphären lagen. Diese Veränderlichkeit erklärt sich ungezwungen durch die Annahme eines wechselnden Wassergehaltes des benutzten Gases, der ja in nahem Zusammenhang steht mit der Art und Weise in welcher dasselbe (ohne vorherige Trocknung) aus der Ammoniakflüssigkeit bei wiederholten Füllungen des Druckrohres entwickelt war.

Dass das verwendete Gas tatsächlich feucht war, lässt sich auch aus folgenden Worten Van Marums ableiten: „. . . . alors on voit, déjà avant que l'air soit comprimé à une double densité dans le récipient, que le gaz ammoniaque occupe moins de place dans le tuyau *ab*, que l'air atmosphérique dans le tuyau *dc*; et qu'il est par conséquent plus condensé que celui-ci".

Offenbar hat sich ein Teil des schon bei Atmosphärendruck so äusserst löslichen Gases in dem vorhandenen Wasser gelöst. Bei Zunahme des Druckes entsteht eine stets konzentriertere Lösung, so dass die von den Harlemmer Forschern bei 3 Atmosphären Druck beobachtete Flüssigkeit nichts anderes war, als eine hochkonzentrierte Ammoniaklösung.

Wir haben den Versuch von Van Marum und Paets van Troostwijk nach ihren Angaben wiederholt.

Zu diesem Zweck füllten wir zwei an ihrem oberen Ende geschlossene Gasmessrohre *a* und *b* identischer Dimensionen mit trocknem Quecksilber und tauchten dieselben mit ihrem unteren, offenen Teil in eine mit trocknem Quecksilber gefüllte zylindrische Stahlwanne. Das Ganze brachten wir in ein an seinem oberen Ende zugeschmolzenes dickwandiges Glasrohr, welches mittels eines stählernen Schraubverschlusses an seinem unteren Ende hermetisch auf eine schwere Eisenplatte befestigt wurde. So war es möglich durch Verwendung von Druckluft, welche einem Stahlzylinder entnommen wurde, den Druck in dem dickwandigen Glaszylinder bis auf 15 Atm. zu erhöhen.

Das Rohr *a* füllten wir teilweise mit Luft, *b* dagegen mit einem gleichen Volumen Ammoniak.

Während Van Marum und Paets van Troostwijk das von ihnen untersuchte Gas aus einer wässerigen Ammoniaklösung (unbekannten Gehaltes) durch Erwärmen entwickelten, stellten wir das von uns verwendete derweise dar, dass es viel weniger Wasserdampf enthalten konnte als das im Harlemmer Versuch benutzte. Zu diesem Zwecke sättigten wir Wasser bei 0°C. mit Amomniak,das einer Bombe entnommen war und füllten ein kleines Glaskölbchen *ganz* mit dieser Flüssigkeit an, so dass Luft in demselben nicht vorhanden war. Sodann verschlossen wir das Kölbchen mit einem Gummipfropfen, welchen ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr durchsetzte, das sich mit einer mit trocknem Quecksilber beschickten Hempelschen Gasbürette luftfrei in Verbindung bringen liess. Nunmehr erwärmten wir die Ammoniaklösung einen Augenblick mit der Hand, sodass Gas ausgetrieben wurde, welches sich in der Gasbürette sammelte. Von dort wurde das Gas in das Rohr *b* des Druckapparates geleitet.

In erster Linie stellten wir fest, dass, wie es auch bei Van Marum und Paets van Troostwijk der Fall war, c. p. die beim Ammoniak unter Druck eintretende Volumenabnahme grösser war als bei der Luft.

Ferner ergab sich bei sämtlichen Versuchen, dass unser Gas, welches viel weniger Wasserdampf enthielt als das von Van Marum und Paets van Troostwijk verwendete, sich erst bei 6 bis 7 Atm. Druck (Temp. 13°C.) verflüssigte.

Das völlig trockne flüssige Ammoniak besitzt bei dieser Temperatur einen Druck von 6.7 Atmosphären.

Stellt man nunmehr die Frage, welcher der Wassergehalt des von Van Marum und Paets van Troostwijk studierten Gases gewesen ist, so geben die im Jahre 1925 ausgeführten quantitativen Messungen von Thomas A. Wilson[1]) darüber Aufschluss. Derselbe studierte das Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Wasser in einem ausgedehnten Druck- und Temperaturinterval. Aus seinen Messungen ergibt sich, dass bei 13°C. einem „Verflüssigungsdruck" von 3 Atmosphären ein Gehalt des Ammoniaks von 32.5 Gew. % Wasser entspricht. Wir müssen somit schliessen, dass in dem Harlemmer Versuch ein derartiges Gasgemisch zur Verwendung gekommen ist, ein Ergebnis, worüber man sich kaum wundert, wenn man die Darstellungsweise jenes Gases in Betracht zieht.

Die Wilsonschen Studien liefern somit den Beweis, dass Jamin, Bosscha und auch Kamerlingh Onnes den wahren Sachverhalt verkannt haben. Dasselbe gilt für Kuenen, welcher sich darüber (1919) folgendermassen[2]) äusserte: „Van Marum hat bewiesen, dass Ammoniak, welches eine geringe[3]) Menge Wasser enthält, sich durch Druck verflüssigen lässt; wäre das Gas vollkommen trocken gewesen, so würde der Kondensationsdruck um ein Geringes[3]) grösser gewesen sein".

Während also nach dem oben Mitgeteilten Van Marum und Paets van Troostwijk nicht als diejenigen zu betrachten sind, welche zum ersten Male die Verflüssigung eines Gases durchführten, erhebt sich nunmehr die Frage, welchem Forscher dies tatsächlich zum ersten Male gelungen ist.

Nun teilt De Fourcroy in seinem 1800 zu Paris erschienenen „Système des connaissances chimiques"[4]) folgendes mit: „Le gaz acide sulfureux réfracte fortement la lumière sans s'altérer; il se dilate ou se rarifie par le calorique, et il est susceptible de se liquéfier à 28-0 degrés de refroidissement. Cette dernière propriété, découverte par les citoyens Monge et Clouet, et qui l'éloigne des autres gaz, paraît être due à l'eau qu'il tient en dissolution, et à laquelle il adhère si fortement, qu'elle s'oppose à ce qu'on estime avec précision les proportions de son radical et de son acidifiant".

1) University of Illinois Bulletin, **22** No. 23 (1925).

2) Gedenkboek van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam 1769—1919. Daselsbt S. 64 ff.

3) Der Sperrdruck ist von uns: E. C. und W. A. T. C.-de M.

4) Daselbst Tome II, S. 74.

Die hier von De Fourcroy gegebene Erklärung — Feuchtigkeit des verwendeten Gases — entspricht indes in *diesem* Falle den Tatsachen nicht. Die Darstellung des SO_2 fand bereits zu jener Zeit statt durch Einwirken von metallischem Quecksilber auf konzentrierte Schwefelsäure und De Fourcroy beschreibt dieses Verfahren. Das so entwickelte Gas ist wasserfrei. Die Kondensation desselben konnte bei der von Monge und Clouet verwendeten tiefen Temperatur (—28°C.) bequem erfolgen, da sich das Gas bei Atmosphärendruck bereits bei —10°C. verflüssigt. Leider ist es uns nicht gelungen die betreffende Originalabhandlung von Monge und Clouet aufzufinden. Dass diese Versuche bereits vor dem Jahre 1795 angestellt wurden, ergibt sich aus der Tatsache, dass Nicholson dieselben in jenem Jahre in seinem „Dictionary of Chemistry" (Abschnitt sulphurous acid) erwähnt.

Fig. 4. Gaspard Monge (1746—1818)

Da sich aus der Biographie von Gaspard Monge, dem Vater der deskriptiven Geometrie und aus derjenigen des Chemikers Jean François Clouet ersehen lässt, dass dieselben bis etwa 1780 an der berühmten Kriegsschule zu Mézières tätig waren, dürfte die betreffende Untersuchung um jene Zeit ausgeführt sein.

Fasst man das heute zur Verfügung stehende ältere Tatsachenmaterial, sowie die Ergebnisse unserer Versuche und deren von Wilson zusammen, so lässt sich feststellen, dass nicht Van Marum und Paets van Troostwijk, sondern Monge und Clouet das Verdienst zufällt zum ersten Male ein Gas verflüssigt zu haben.

Utrecht, März 1935. Van 't Hoff-Laboratorium.

CLASSICAL RELATIVISTIC SPIN-THEORY AND ITS QUANTIZATION

by H. A. KRAMERS, Leiden

I. *Introduction.* In the course of the development of modern atomic theory the Z e e m a n-effect has repeatedly played a prominent part. Two outstanding instances hereof may be briefly recalled in the following. Immediately after its discovery in 1896 it proved — on the basis of L o r e n t z' analysis — to lend a most convincing support to the idea, that small, negatively charged particles, identical with those discovered in the cathode rays, were present inside the atom and constituted, through their vibrations, the source of the electro-magnetic disturbances giving rise to spectral lines. The fact, however, that many spectral lines show a Z e e m a n-effect of the so-called anomalous type, remained for a long time a serious difficulty. On the one hand, L o r e n t z' and V o i g t's formal treatments were far from satisfactory from a physical point of view. On the other hand, the development of B o h r's views on the origin spectral lines during the years 1913—1925 was hardly fit to encourage the optimistic view that the anomalous Z e e m a n-effect might be a simple consequence of the quantum laws governing the behaviour of electrons inside the atom.

In 1925 a way out of this difficulty was offered by U h l e n b e c k's and G o u d s m i t's hypothesis of the electronic spin, according to which an electron should possess — besides its mass and charge — an intrinsic rotational moment accompanied by a magnetic moment. Among the experimental facts leading to this hypothesis, the laws of the anomalous Z e e m a n effect, as formulated by L a n d é , ranked first.

II. *Classical spin problem. Aim of this paper.* A point-electron (mass m, charge $-e$), moving in a central field of force gives rise to a magnetic moment equal to its rotational moment multiplied by

$-e/2mc$. In order to explain the anomalous Zeeman-effect Uhlenbeck and Goudsmit had to assume, that the corresponding ratio between magnetic and rotational moment of the electronic spin is twice as large, *viz.* $-e/mc$. The analysis of possible classical models of a rotating electron showed that — although a difference between the two said ratios was to be anticipated — arguments along these lines would be insufficient to predict in an unambiguous way the factor 2 required by experiment.

Dirac's ingenious treatment of the relativistic wave equation of the electron (1928), in which the idea of electronic spin was not primarily introduced, seems to have thoroughly changed the aspect of the theoretical problems involved. In fact, the physical content of Dirac's linear equations — when interpreted in the limit of small velocities — reflects exactly all the properties of the electron including those pertaining to the spin, both the factor 2 and the value $h/2$ for the spinmoment appearing automatically. Thus the optimistic view, to which we alluded in part I, appears to be justified after all, and one is tempted to adopt Dirac's elegant formalism as a primary basis for our description of the electron's behaviour.

Should therefore any investigation which approaches the spin properties from a purely classical point of view, such as for instance Uhlenbeck's and Goudsmit's original treatment, be rejected as inappropriate? There are several reasons which urge us to be cautious with our answer. The famous difficulty of the negative mass — even though it be mitigated to a considerable extent by the hole theory — shows us that even Dirac's theory cannot be considered as a satisfactory foundation. Furthermore we may recall the anomalous value of the magnetic moment of the proton, which was recently discovered by Stern & Frisch. There is no a-priori theoretical reason why the Dirac equations should apply to the electron and not to the proton.

In view of this situation, it is perhaps not without interest that even a consideration, in which the idea of electronic spin is introduced in a purely classical way, affords a simple interpretation of the value of the ratio between the electrons magnetic and rotational moment[1]). The argument rests uniquely on the principle that a consistent set of relativistically invariant equations of motion should be established,

1) H. A. Kramers. On the classical theory of the spinning electron. Physica 825, 1934.

which — in a system of coordinates moving with the electron — reduces to the well known laws, expressing how only the electric field (in first approximation) governs the acceleration and how only the magnetic field governs the precession of the spin-vector. Considerations pertaining to a detailed classical model of the electron do not enter at all.

In this paper we will show that a classical spin theory developed along these lines is intimately connected with Dirac's theory of the electron. In fact, if a process of quantization is applied in which the quantum-number of the spin is put equal to $\frac{1}{2}$ and if the classical hamiltonian is chosen in an appropriate way, the result will be identical with Dirac's formalism.

III. *Equations of motion.* In our paper cited above the equations governing the precession of the spin-vector were written in the relativistically invariant form:

$$\frac{d\mathbf{S}}{d\tau} = \alpha\,[\mathbf{SF}], \tag{1}$$

where $d\tau$ denotes the element of eigenzeit, whereas $\mathbf{S}$ and $\mathbf{F}$ are two complex vectors:

$$\mathbf{S} = \mathbf{A} + i\mathbf{B}, \qquad \mathbf{F} = \mathbf{H} + i\mathbf{E}. \tag{2}$$

$\mathbf{A}$ and $\mathbf{B}$, which characterize the spin, transform under a Lorentz-transformation as $\mathbf{H}$ and $\mathbf{E}$ (magnetic and electric field strength). A Lorentz-transformation corresponds to a (generally complex) orthogonal transformation of the components of $\mathbf{S}$ and $\mathbf{F}$. The condition that $\mathbf{B}$ always vanishes in an inertial system moving with the electron leads to the relativistically invariant relation:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c}\,[\mathbf{Av}], \tag{3}$$

where $\mathbf{v}$ is the velocity of the electron.

In a system in which $\mathbf{v} = 0$, the real part of (1) reduces to the unrelativistic classical description of the behaviour of a spinning electron with spin-vector $\mathbf{A}$ (*i.e.* vector of rotational moment) in a magnetic field $\mathbf{H}$, α being the ratio between magnetic and rotational moment:

$$\dot{\mathbf{A}} = \alpha\,[\mathbf{AH}]. \tag{4}$$

The imaginary part of (1) reduces in the same system to:

$$\dot{\mathbf{B}} = \alpha\,[\mathbf{AE}] \tag{5}$$

If the reaction of the spin on the orbital motion may be considered as very small, this motion will — always for $\mathbf{v} = 0$ — obey the law:

$$\dot{\mathbf{v}}m = -e\mathbf{E} \tag{6}$$

so that (5) takes the form:

$$\dot{\mathbf{B}} = -\frac{\alpha m}{e}\,[\mathbf{A}\dot{\mathbf{v}}] \tag{7}$$

If, now, we derive (3) with respect to the time and put $\mathbf{v} = 0$, we obtain a formula which, when comparing with (7), leads immediately to:

$$\alpha = -\frac{e}{mc} \tag{8}$$

If one wishes to take the reaction of the spin on the orbit into account without abandoning the rigorous validity of (3), equation (1) has to be considered as a first approximation only. The procedure to be followed in order to develop a more complete theory along these lines is not unambiguously prescribed. At present we will leave this question apart; we do not know if its treatment will lead to results of physical interest [1]).

IV. *Canonical form.* Before quantizing the equations of motion (6) and (1), it will be necessary first to establish a hamiltonian equation, from which they both can be simultaneously derived. For this purpose let us first consider the equations (4), in which only real vectors occur. They can be written in canonical form if — in agreement with the ordinary treatment of a dipole in a field — the energy is taken to be:

$$H_A = -\alpha\,(\mathbf{AH}) \tag{9}$$

[1]) The development of the theory to higher approximations seems to require that to the electron, besides an electrical charge (monopole) and a magnetic moment (dipole), should be attributed also an electrical quadrupole, a magnetic octopole, a.s.o. These poles of higher order disappear automatically if a quantization is applied which gives the electron a spin-moment of only $h/2$.

There is only one degree of freedom, and for the canonical coordinates one may choose:

$$p = A_1, \quad q = \text{arc tg} \frac{A_2}{A_3}, \quad (A_2 + iA_3 = \sqrt{A^2 - p^2} . e^{iq})$$

This corresponds to the following values for the Poisson-brackets:

$$\{A_1 A_2\} = \frac{\partial A_1}{\partial p}\frac{\partial A_2}{\partial q} - \frac{\partial A_1}{\partial q}\frac{\partial A_2}{\partial p} = -A_3, \ \{A_2 A_3\} = -A_1, \ \{A_3 A_1\} = -A_2.$$

The equations governing the change of **A**:

$$\dot{A}_k = -\Sigma \{A_k A_l\} \frac{\partial H_A}{\partial A_l}$$

are seen to be identical with (4) if the expression (9) for H_A is adopted.

The equations (1) can be treated in an exactly analogous way:

$$\begin{aligned} H_S &= -\alpha\,(\mathbf{SF}) \\ \{S_1 S_2\} &= -S_3, \text{ cycl.} \\ \frac{dS_k}{d\tau} &= -\Sigma \{S_k S_l\} \frac{\partial H_S}{\partial S_l} \end{aligned} \tag{10}$$

Formally we have still to do with a system of one degree of freedom, the canonical coordinates being for instance:

$$p = S_1, \quad q = \text{arc tg} \frac{S_2}{S_3},$$

but these coordinates are complex and so is the hamiltonian H_S. This circumstance need not alarm us. Separating everywhere real and imaginary parts:

$$p = p' + ip'', \quad q = q' - iq'', \quad H = H'(p' p'' q' q'') + iH''(p' p'' q' q''),$$

it is easily verified that the complex equations of motion:

$$\frac{dp}{d\tau} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \frac{dq}{d\tau} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (d\tau \text{ real})$$

correspond to real canonical equations of a system of two degrees of freedom in which either H' or H'' is taken as hamiltonian:

$$
\begin{array}{llll}
\dfrac{dp'}{d\tau} = -\dfrac{\partial H'}{\partial q'} & \dfrac{dq'}{d\tau} = \dfrac{\partial H'}{\partial p'} & \dfrac{dp'}{d\tau} \quad \dfrac{\partial H''}{\partial q''} & \dfrac{dq''}{d\tau} \quad \dfrac{\partial H''}{\partial p'} \\
 & \text{or} & & \\
\dfrac{dp''}{d\tau} = -\dfrac{\partial H'}{\partial q''} & \dfrac{dq''}{d\tau} = \dfrac{\partial H'}{\partial p''} & \dfrac{dp''}{d\tau} \quad \dfrac{\partial H''}{\partial q'} & \dfrac{dq'}{d\tau} \quad \dfrac{\partial H''}{\partial p''}
\end{array} \tag{11}
$$

This consideration shows that — besides (10) — two alternative ways of deriving the equations from a real hamiltonian offer themselves. For this purpose we have to introduce besides **S** its complex conjugate vector **S***:

$$
H'_S = -\alpha \, (\mathbf{SF}) + (\mathbf{S}^* \mathbf{F}^*)
$$

$$
\{S_1 S_2\} = -2S_3, \text{cycl.}; \quad \{S_1^* S_2^*\} = -2S_3^*, \text{cycl.}; \quad \{S_k S_l^*\} = 0 \tag{10a}
$$

$$
H''_S = -\alpha \, \frac{(\mathbf{SF}) - (\mathbf{S}^* \mathbf{F}^*)}{2i}
$$

$$
\{S_1 S_2\} = -2i \, S_3, \text{cycl.}; \ \{S_1^* S_2^*\} = -2iS_3^* \quad \{S_k S_l^*\} = 0 \tag{10b}
$$

$$
\frac{dS_k^{(*)}}{d\tau} = -\sum_l \{S_k^{(*)} S_l\} \frac{\partial H_S}{\partial S_l} - \sum_l \{S_k^{(*)} S_l^*\} \frac{\partial H_S}{\partial S_l^*}
$$

where $S_k^{(*)}$ means either S_k or S_k^*.

The system is now explicitely treated as one of two degrees of freedom; the expressions for the Poisson-brackets are found by taking the four real canonical variables (comp. (11)) explicitely into account.

For completeness we might finally mention the alternative of (10) which arises when, in stead of **S**, its complex conjugate **S*** is introduced:

$$
H_S^* = -\alpha \, (\mathbf{S}^* \mathbf{F}^*)
$$

$$
\{S_1^* S_2^*\} = -S_3^*, \text{cycl.} \tag{10c}
$$

$$
\frac{dS_k^*}{d\tau} = -\sum_l \{S_k^* S_l^*\} \frac{\partial H_S^*}{\partial S_l^*}
$$

From (2) we find:

$$
(\mathbf{SF}) = \{(\mathbf{AH}) - (\mathbf{BE})\} \qquad i \, \{(\mathbf{AE}) + (\mathbf{BH})\}
$$

It would therefore appear most natural to adopt the form H'_S given by (10*a*):

$$H'_S = -\alpha\{(\mathbf{AH}) - (\mathbf{BE})\}$$

since, in an inertial system moving with the electron, it reduces to the familiar real energy expression (9). If we adopt the simpler form H_S or H^*_S given by (10) or (10*c*) it looks at first sight as if we formally introduced an imaginary electrical moment of the electron equal to $-i\alpha\mathbf{A}$ or $+i\alpha\mathbf{A}$ respectively.

The equations of motion (6), in which the spin is neglected, can be derived from the familiar hamiltonian equation:

$$H_0 \equiv \frac{1}{2m}\{-\frac{(\varepsilon + e\Phi)^2}{\;} + (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\Psi)^2\} = -\tfrac{1}{2}mc^2 \tag{12}$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} \quad \frac{\partial H_0}{\partial t}, \quad \frac{dt}{d\tau} \quad -\frac{\partial H_0}{\partial \varepsilon}$$

$$\frac{dp_i}{d\tau} = \quad \frac{\partial H_0}{\partial x_i}, \quad \frac{dx_i}{d\tau} \quad \frac{\partial H_0}{\partial p_i},$$

where ε is the energy and $\mathbf{p}$ the momentum of the system, Φ the scalar and Ψ the vector potential of the external field, while $d\tau$ denotes again the element of eigenzeit.

Within the limits of the validity of our classical analysis (*i.e.* $\mathbf{S}$ so small that the reaction of the spin on the orbital motion is negligible) a hamiltonian $\overline{H}$ which simultaneously governs the orbital motion and the spin-precession will be simply obtained by replacing H_0 in (12) by the sum of H_0 and the hamiltonian which governs the spin:

$$H \equiv \frac{1}{2m}\{-\frac{(\varepsilon + e\Phi)^2}{c^2} + (\mathbf{p} \quad \frac{e}{c}\Psi)^2\} + \frac{e}{mc}(\mathbf{SF}) = \tfrac{1}{2}mc^2,$$

or, multiplying by $-2m$:

$$2m\,\overline{H} \equiv H \equiv \quad e\Phi)^2 - (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\Psi)^2 - \frac{2e}{c}(\mathbf{SF}) = m^2c^2 \tag{13}$$

Here we have based ourselves on (10). Using in stead (10*a*), (10*b*) or (10*c*) we might replace $(\mathbf{SF})$ in (13) by $\frac{1}{2}\{(\mathbf{SF}) + (\mathbf{S^*F^*})\}$, $-\frac{1}{2}i\{(\mathbf{SF}) - (\mathbf{S^*F^*})\}$ or $(\mathbf{S^*F^*})$ respectively. In view of the approximation involved ($\mathbf{S}$ very small), either of these four expressions may be chosen, although the choice $\frac{1}{2}\{(\mathbf{SF}) + (\mathbf{S^*F^*})\}$ might seem the most natural one.

It appears difficult, if not impossible, to establish a hamiltonian equation, in virtue of which the condition (3), which has practically the effect of reducing the two degrees of freedom of the spin to only one, is automatically fulfilled [1]).

V. *Quantization.* In order to quantize the motion governed by the hamiltonian equation (13) or one of its alternatives, H must be considered as an operator H_{op} acting on a wave function ψ:

$$H_{op}\,\psi = m^2c^2\,\psi \tag{14}$$

If the spin is to be given a quantum number $\frac{1}{2}$ and if we restrict ourselves to (13), the following familiar expressions will have to be adopted:

$$\varepsilon = ih\,\frac{\partial}{\partial t}, \quad p_i = - \qquad \partial x_i, \tag{15}$$

$$S_1 = \frac{h}{2}\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad S_2 = \frac{h}{2}\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad S_3 = \frac{h}{2} \qquad 0 \tag{16}$$

The commutation properties of these expressions satisfy the necessary conditions corresponding to the properties of the analogous Poisson-brackets. The introduction of the Pauli spin-matrices for **S** means that ψ, besides on $x_1x_2x_3t$, depends on a spin variable which only can take two values, for instance the eigenvalues $\pm h/2$ of S_1, so that ψ can be represented as a set of two wave components ψ_+, ψ_-.

The relativistic invariance of this choice for **S** is made clear by the investigations of Weyl and van der Waerden; it follows from the fact that to each Lorentz-transformation a unimodular transformation of the wave-components may be assigned in such a way that ψ_+^2, $\psi_+\psi_-$ and ψ_-^2 transform like $-F_2 + iF_3$, F_1 and $F_2 + iF_3$ respectively. With this convention the Pauli matrix components will transform exactly like the components of **F** $(= \mathbf{H} + i\mathbf{E})$. It is interesting to note that the components of **S** remain hermitical even when they undergo a complex orthogonal transformation.

[1]) This question cannot be settled, anyhow, before a classical system of equations of motion has been established, which allows the condition (3) to be rigorously fulfilled, and not only approximately as in the case of the hamiltonians considered above.

Introducing (15) and (16) into (13) in order to construct H_{op}, the equation (14) assumes exactly the form which Dirac obtained by „squaring'' his linear equations. The latter may be got back from (14) by observing that the H_{op} thus constructed factorizes in the following way:

$$H_{op} = \left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} - \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}\right)\right\}\left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} + \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}\right)\right\}.$$

Consequently, putting

$$\left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} + \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}\right)\right\}\psi = mc\,\chi, \tag{17}$$

χ will satisfy the equation

$$\left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} - \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}\right)\right\}\chi = mc\,\psi. \tag{18}$$

Since ψ and χ are both two-component wave functions, (17) and (18) represent a system of four simultaneous equations. They are equivalent with Dirac's equations.

If, in (13), we had substituted $(\mathbf{S}^*\mathbf{F}^*)$ for $(\mathbf{SF})$, we should have had to introduce for the components of $\mathbf{S}^*$ exactly the same matrices (16) as given for those of $\mathbf{S}$, but the two-component wave function χ_+, χ_- to be introduced now would have to be such that χ_+^2, $\chi_+\chi_-$ and χ_-^2 transform like $-F_2^* + iF_3^*$, F_1^* and $F_2^* + iF_3^*$ respectively. It is easily verified that the corresponding hamiltonian H_{op}^* factorizes as follows:

$$H_{op}^* = \left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} + \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}^*\right)\right\}\left\{\frac{\varepsilon + e\Phi}{c} - \frac{2}{h}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{\Psi}, \mathbf{S}^*\right)\right\}$$

and that we consequently are led precisely to the equations (17) and (18) again. Since χ_+^2, $\chi_+\chi_-$ and χ_-^2 transform like $-\psi_-^{*2}$, $\psi_-^*\psi_+^*$, $-\psi_+^{*2}$ we see that χ_+ and χ_- transform like ψ_-^* and $-\psi_+^*$ respectively; this result is well known from van der Waerden's analysis.

VI. *Concluding remarks.* In the foregoing we have established the intimate connection between Dirac's linear equations and a purely classical analysis. It would lead us too far to trace this connection in further detail. It may be pointed out, however, that it has been brought about by chosing for the spin-part of the Hamil-

tonian the complex expression (10) or (10*c*). It involves an imaginary electrical moment, but, from a formal point of view, it is much simpler than the real expressions H'_S in (10*a*) and H''_S in (10*b*). From a physical point of view it would perhaps be more natural to chose the hamiltonian (10*a*). This would correspond to the hamiltonian equation:

$$H \equiv \frac{(\varepsilon + e\Phi)^2}{c^2} - (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\,\mathbf{\Psi})^2 - \frac{e}{c}\{(\mathbf{SF}) + (\mathbf{S^*F^*})\} = m_2 c_2.$$

The straightforward quantization of this equation, however, leads not to the simple D i r a c-theory, but to a S c h r ö d i n g e r equation of a more complicated type. It would, indeed, lead us to consider Ψ in (4) as depending on two spin-variables, both of which take only two values. Thus Ψ would now be a four-component wave function and its four components would satisfy four simultaneous differential equations of the second degree.

Received 30 April 1935.

SPECTRALSTRUCTURE OF THE DOUBLY IONIZED NOBLE GASES

by T. L. DE BRUIN, Amsterdam

With 2 plates

Several authors have studied the structure of the spectra emitted by the *neutral noble gases* 1) .... 18) and it can be said that these spectra belong to the best known complex spectra. Also the Z e e- m a n effect has been the subject of several investigations 19) .... 23). Concerning the spectra of the *singly ionized noble gases* also several authors have investigated the structure of these spectra 24) .... 32) and especially the Z e e m a n effect is very well known 33) .... 36).

The structure of the spectra of the *doubly ionized noble gases*, however, is quite insufficient known. Especially about Kr. III and Xe. III nothing has been published and Z e e m a n effect never has been investigated. This note will give some information about the structure of these group of spectra.

Doubly ionized Neon, Ne. III. The author has given an analysis of the Ne. III spectrum 37). The three termsystems associated with the ^4S, ^2D, and ^2P limits have been found. However, no intercombinations have been detected and it was not possible to give the terms in one scale. Only an estimation of the termvalues could be given. Since, two papers about the Ne. III spectrum have been published. V o n K e u s s l e r 38) has investigated the extreme ultraviolet and has detected the combination of our 3*s*-terms with the ground triplet. B o y c e also 39) has investigated the ultraviolet and he found an intercombination triplet between the two termsystems converging to ^4S and ^2D : $3s\ ^3S\ (^4S)$ — $3p\ ^3P\ (^2D)$. Also it is now possible to give the three termsystems of our early paper in one scale. If we leave the terms associated with ^2D unchanged the terms with limit ^4S should be increased with 1703,10 and the terms with limit ^2P should be diminished with 286. The quintet triplet combinations are expected

to be very faint and not yet any could be found. Therefore the quintet terms are given with the estimated values. An other extension to our early paper can be given. The $3d^3$ $(^2D)^3P$ and $3d(^2D)^3S$ given in our early paper as doubtful are now corrected. The difficulty mentioned in our early paper concerning the a^3D term is now solved. With addition of the faint line (1) 2460,84; 40624,23 the multiplet around λ 2462 is now interpreted as the $3p(^2D)^3P - 3d(^2D)^3P$ combination, and the triplet: (8) 2433,62 : 41078,92; (5) 2439,34 : 40982,26; (2) 2441,90 : 40939,30 as the $3d(^2D)^3P - 3d(^2D)^3S$ combination. Still the singlet terms in Ne. III are not yet found and the singlet terms indicated by Boyce could not be verified. Zeeman effect data of Neon III lines is also lacking.

TABLE 1

Term table. Ne. III

$(2s)^2(2p)^4$	$^3P_2$	514148	$3p(^2D)$	$^3D_1$	125089,76	$3p(^2P)$	$^3S_1$	104013,28
	$^3P_1$	513498		$^3D_2$	125078,63	$3p(^2P)$	$^3P_2$	101827,79
	$^3P_0$	513221		$^3D_3$	125008,95		$^3P_1$	101834,89
$2s(2p)_5$	$^3P_2^0$	309856	$3p(^2D)$	$^3F_2$	122733,98		$^3P_0$	101854,41
	$^3P_1^0$	309269		$^3F_3$	122718,06	$3d(^2D)$	$^3F_2^0$	78620,10
	$^3P_0^0$	308944		$^3F_4$	122697,69		$^3F_3^0$	78580,00
$3s(^4S)$	$^5S_2^0$	200000,00	$3d(^4S)$	$^3D_1^0$	115955,30		$^3F_4^0$	78527,20
$3s(^4S)$	$^3S_1^0$	194703,10		$^3D_2^0$	115951,17	$3d(^2D)$	$^3G_5^0$	77586,65
$3p(^4S)$	$^5P_1$	161485,95		$^3D_3^0$	115937,26		$^3G_4^0$	77559,66
	$^5P_2$	161455,07	$3d(^4S)$	$^5D_4^0$	115201,02		$^3G_3^0$	77536,44
	$^5P_3$	161402,09		$^5D_3^0$	115199,49	$3d(^2D)$	$^3D_3^0$	77303,37
$3s(^2D)$	$^3D_3^0$	161000,00		$^5D_2^0$	115195,66		$^3D_2^0$	77233,61
	$^3D_2^0$	160970,84		$^5D_1^0$	115192,25		$^3D_1^0$	77188,51
	$^3D_1^0$	160950,60	$3p(^2D)$	$^3P_2$	115161,36	$3d(^2D)$	$^3P_2^0$	74562,00
$3p(^4S)$	$^3P_1$	157381,80		$^3P_1$	115065,43		$^3P_1^0$	74440,19
	$^3P_{20}$	157371,48		$^3P_0$	115022,88		$^3P_0^0$	74387,65
$3s(^2P)$	$^3P_2^0$	139714,00	$3p(^2P)$	$^3D_3$	104300,47	$3d(^2D)$	$^3S_1$	74083,10
	$^3P_1^0$	139687,25		$^3D_2$	104302,92			
	$^3P_0^0$	139670,34		$^3D_1$	104292,77			

Doubly ionized Argon, A. III. The author 42) has given a partial analysis of the A. III spectrum including 42 terms belonging to the 4s, 5s, 4p and 4d configurations converging to the ^4S and ^2D limit. No intercombination being found the quintet terms and the both triplet systems are given with estimated values. Now an extension can be given to the early paper. In the first place 9 new terms have been detected combining with the known $4p(^2D)$ terms. The following table 2 contains these new multiplets.

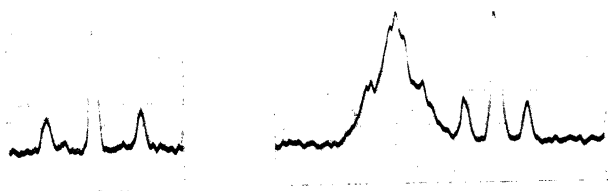
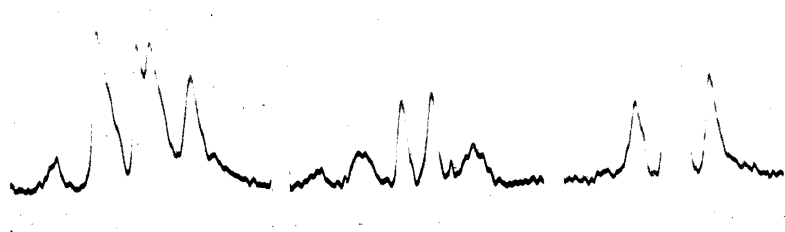
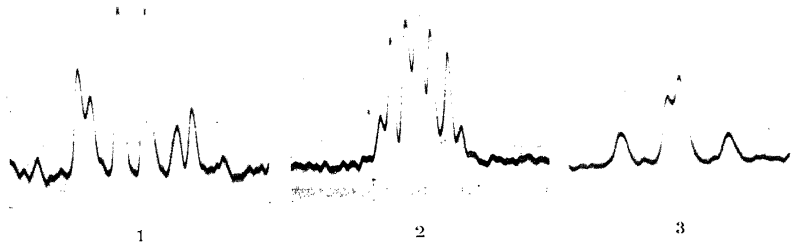
The ^3F and ^3D term belong to the $3d(^2D)$ configuration. The ^3D term probably belongs to $5s(^2D)^3D$. It can not be understand why the strong $4p^3F—3d^3D$ combinations are lacking.

The Zeeman effect in the spectra of doubly ionized Krypton, Kr. III and Xenon, Xe. III.

TABLE 2

New multiplets in A. III

		$4p^3D_3$	$4p^3D_2$	$4p^3D_1$	$4p^3F_3$	$4p^3F_3$	$4p^3F_2$	$4p^3P_2$	$4p^3P_1$	$4p^3P_0$
		104563,21	104817,87	104810,21	103319,74	103462,58	103609,84	98624,00	89339,51	98211,32
$3d^3D_3$	141251,75	10 2724,84 36638,55	3 2743,89 36433,86		37932,01	2 2645,47 37789,17	37641,91	9 2345,17 42627,76		
$3d^3D_2$	142142,75	3 2660,22 37579,71	9 2678,38 37324,82	3 2677,87 37332,03		38680,17	1 2594,41 38532,80	5 2297,15 43518,77	7 2282,21 43803,62	
$3d^3D_1$	142794,68		4 2632,40 37976,83	7 2631,90 37984,05			39184,84	44175,68	7 2248,73 44455,73	6 2242,29 44583,39
$3d^3F_4$	143563,65	5 2563,29 39000,68			6 2484,11 40243,71	3 2492,95 40101,02				
$3d^3F_3$	143308,60	2 2580,17 38745,54	3 2597,25 38490,76		1 2499,96 39988,58	3 2508,91 39845,95	2 2518,26 39698,02			
$3d^3F_2$	143062,75		3 2613,95 38244,87	3 2613,44 38252,34		1 2524,48 39600,21	3 2533,92 39452,69			
$5s^3D_3$	57714,90	15 2133,87 46848,37	8 2122,34 47102,85		15 2192,06 45604,89	45747,68	45894,94	7 2443,69 40909,32		
$5s^3D_2$	57777,64	3 2136,73 46785,64	10 2125,16 47040,35	3 2125,50 47032,83		10 2188,22 45684,91	45832,20	1 2447,43 40846,80	5 2464,62 40561,93	
$5s^3D_2$	57837,98		3 2127,89 46980,01	6 2128,22 46972,72			8 2184,06 45771,91	40786,02	2 2468,30 40501,46	7 2476,10 40373,89

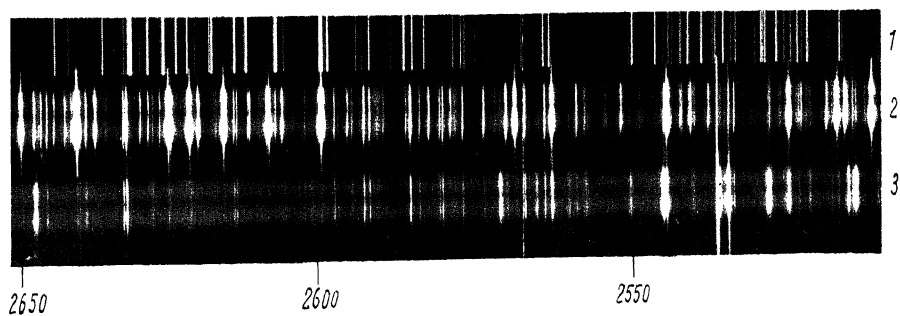
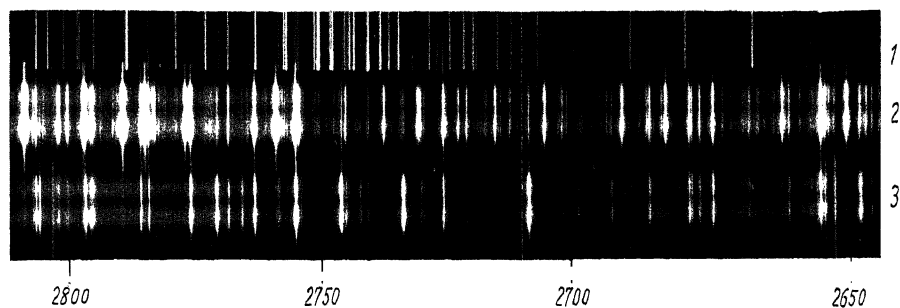
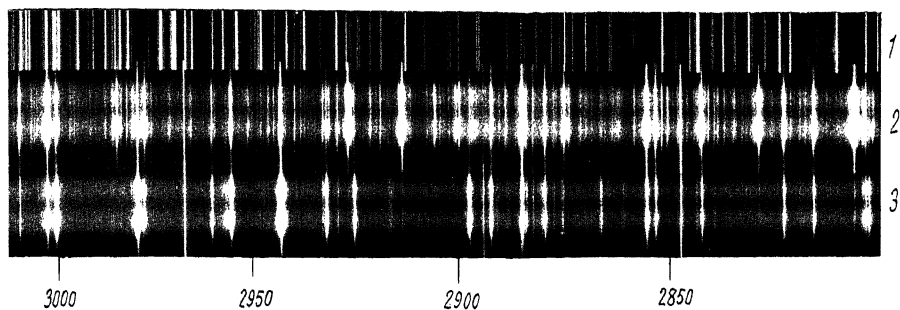
Studying the analysis of the spectra of the ionized rare gases the effect of the selfinduction is very useful. The photography demonstrates this effect very clearly. By regulation of the selfinduction and exposure it is possible to get two pictures with and without selfinduction giving the A. III lines with nearly the same intensity. With the selfinduction in the coil the A. II lines are enhanced while the A. IV lines are absent. If no selfinduction is in the coil the A. IV lines are present. Also it is possible to get a good separation of the A. II, A. III and A. IV lines.

Intercombination lines between the two triplet systems have been found. The s^3S (^4S) — p^4P (^2D) triplet that in the case of Ne. III gives the connection is in A. III placed at λ (9) 1973,14; λ (3) 1962,16 and λ (1) 1954,43. Further the intercombination group $4p$ $^3D(^2D)$ 4d $^3D(^2D)$ has been found. It should be noticed however, that the quintet terms in the term table have estimated values.

TABLE 3

Termtable A. III								
$(3s)^2(3p)^4$	$^3P_2$	329960		$^3D_1^0$	142794,68		$^3P_1$	98339,51
	$^3P_1$	328841	$4s(^2D)$	$^2D_3^0$	133286,00		$^3P_0$	98211,32
	$^3P_0$	328382		$^3D_2^0$	133351,89	$5s(^4S)$	$^5S_2^0$	79999,73
$3s(3p)^5$	$^3P_2^0$	216159		$^3D_1^0$	133376,60	$5s(^4S)$	$^3S_1^0$	77389,92
	$^3P_1^0$	215156	$4p(^4S)$	$^5P_3$	125915,21	$4d(^2D)$	$^3F_4^0$	62894,58
	$^3P_0^0$	214628		$^5P_2$	126063,34		$^3F_3^0$	63088,30
$3d(^4S)$	$^5D_4^0$	185805,85		$^5P_1$	126149,05		$^3F_2^0$	63243,00
	$^5D_3^0$	185819,63	$4p(^4S)$	$^3P_2$	120813,98	$4d(^2D)$	$^3G_5^0$	62069,98
	$^5D_2^0$	185826,61		$^3P_1$	120838,76		$^3G_4^0$	62132,60
	$^5D_{10}^0$	185829,65		$^3P_0$	120799,45		$^3G_3^0$	62183,70
$4s(^4S)$	$^5S_2^0$	156340,00	$4p(^2D)$	$^3D_3$	104563,21	$4d(^2D)$	$^3D_3^0$	60965,00
$4s(^4S)$	$^3S_1^0$	149286,80		$^3D_2$	104817,87		$^3D_2^0$	60953,00
$3d(^2D)$	$^3F_4^0$	143563,65		$^3D_1$	104810,62		$^3D_1^0$	60987,00
	$^3F_3^0$	143308,60	$4p(^2D)$	$^3F_4$	103319,74	$4d(^2D)$	$^3S_1^0$	57897,35
	$^3F_2^0$	143062,75		$^3F_3$	103462,58	$5s(^2D)$	$^3D_3^0$	57714,90
$3d(^2D)$	$^3D_3^0$	141251,75		$^3F_2$	103609,84		$^3D_2^0$	57777,64
	$^3D_2^0$	142142,75	$4p(^2D)$	$^3P_2$	98624,00		$^3D_1^0$	57837,98

Doubly ionized Krypton, Kr. III. Nothing has been published about the structure of the Kr. III spectrum [1]). New wavelength measurements of the spark lines of Krypton and Xenon were made at the Bureau of Standards by M e g g e r s and H u m p h r e y s. The results concerning the spectral structure of the singly ionized atom were already reported 31), 32). This note gives the most

[1]) The only papers, published by D e b and D u t t concerning Kr. III and Xe III (Zs. f. Ph. **67**, 138, 1931) and by A c h a r y a on Kr. III (Ind. Journ. Phys. **5**, 385, 1930) turn out to be completely wrong.

Stages of ionization in Argon. 1. Spectrum of iron. 2. Without selfinduction. 3. With selfinduction.

important terms of the Kr. III spectrum. The first step in the analysis was the detection of the strong $5s^5S$—$5p^5P$ triplet. It was easily done by means of the isoelectronic configurations Se. I [1]) and Br. II [2]). Further the $5p^5P$—$6s^5S$, $4d^5D$—$5p^5P$ and $5p^5P$—$5d^5D$ could be identified. These multiplets are given in the following table 4. The tripletsystem gave more difficulties. Here some Zeeman effects of Kr. III lines obtained by C. J. Bakker and the author during the investigation of the Zeeman effect of Kr. II 35) were very useful. It turns out that the strong Kr. III lines:

No. 1. λ 3564,23 Zeeman effect: 2,00 1,54 $\overline{(48)}$ $\overline{(48)}$ 1,53 2,09
No. 2. λ 3507,42 Zeeman effect: 1, 47 $\overline{1,01}$ (45) (0) (48) $\overline{1,09}$ 1,50

can be identified as the important $5s^3S_1$—$5p^3P_{12}$ combinations. (No. 1 and 2 of the photograms).

The connection between the quintet and tripletsystem converging to ^4S is given by the intercombination lines; $5s^3S_1$—$5p^5P_{21}$: 40. 4131.33; 24198.48 and 15. 4171,79; 23963,79. Comparing with F. II, Cl. II, Ne. III, and A. III these lines demonstrate clearly that the intercombination lines become stronger with increasing atomic number. With exception of the $4d$, $5d$, ^3D all the important terms of the ^4S limit have been found. Also the most important terms of the ^2D limit could be detected. The main combinations are given in tabel 5.

Doubly ionized Xenon, Xe. III. The analysis of Xe. III gives lots of difficulties while the coupling in the atom deviates more and more of the L.S. coupling going to higher atomic number. For instance the ^5P term which term has Russell-Saunders coupling in Ne. III, and A. III deviates already in Kr. III and can be expected in the case of Xe. III quite anomalous. Information, however, can be obtained from the analogous spectra Te. I [3]) and J. II [4]). The strong $6s^5S$—$6p^5P$ can be expected around $\nu = 27500$. Interpolation between Sb. III and La. III gives $\nu = 27479$ and extrapolation of Te. I and J. II gives $\nu = 28000$. At our disposition are the Zeeman effects of a few Xe. III lines (table 7) obtained by C. J. Bak-

1) Ruedy and Gibbs, Phys. Rev. **46**, 880, 1934.
2) P. Lacroute, Ann. de Phys. **3**, 1, 1935.
3) Bartelt, Zs. f. Phys. **88**, 522, 1934.
4) P. Lacroute, Ann. de Phys. **3**, 1, 1935.

TABLE 4

Multiplets in Kr. III							
		$5p^5P_3$ 115198,82	$5p^5P_2$ 115940,26	$5p^5P_1$ 116174,95	$5p^3P_2$ 111635,88	$5p^3P_1$ 112090,17	$5p^3P_0$ 111481,68
$5s^5S_2$	146000.00	300 3245,69 30801,23	200 3325,75 30059,79	150 3351,93 29825,02	30 2909,17 34364,02	8 2948,14 33909,81	
$6s^5S_2$	76197,43	25 2563,25 39001,29	8 2515,42 39742,83	4*h* 2500,64 39977,71	4*h* 2820,95 35438,64	1 2785,26 35892,72	
$4d^5D_4$	153069,73	60 2639,76 37870,91					
$4d^5D_3$	153226,22	25 2628,90 38027,40	50 2681,19 37285,95		3 2403,65 41590,73		
$4d^5D_2$	153238,08	6 2628,08 38039,26	30 2680,32 37297,91	30 2697,30 37063,13	3 2402.96 41602,67	41147,91	
$4d^5D_1$	153247,88		15 2679,62 37307,66	30 2696,59 37072,89	2 2402,10 41612,36	1 2428,92 41158,06	41766,20
$4d^5D_0$	153272,26			25 2694,81 37097,31		1 2427,48 41182,47	
$5d^5D_4$	75114,84	100 2494,01 40083,98					
$5d^5D_3$	75174,36	20 2497,71 40024,50	20 2452,29 40765,86		2*h* 2741,84 36461,09		
$5d^5D_2$	75190,68	6 2498,77 40007,63	20 2453,28 40749,41	20 2439,21 40984,45	3*h* 2743,03 36445,14	36899,49	
$5d^5D_1$	75204,70		6 2454,12 40735,47	20 2440,05 40970,34	2 2744,05 36431,73	2 2710,27 36885,78	36276,98
$5d^5D_0$	75218,71			15 2440,89 40956,24		36871,46	

TABLE 5

Multiplets in Kr. III							
		$5s^3D_3$ 126665,40	$5s^3D_2$ 128083,08	$5s^3D_1$ 128449.90	$5s^1D_2$ 126255,64	$5s^3S_1$ 140138,74	$6s^3S_1$ 74343,34
$5p^3P_1$	111635,88	10*h* 6651,75 15029,49	10*h* 6078,38 16447,21	16814,02	14619,76	200 3507,42 28502,86	8*h* 2680,72 37292,35
$5p^3P_1$	112090,17		5 6250,98 15993,08	5*h* 6110,81 16359,92	2*h* 7057,45 14165,52	100 3564,23 28048,57	4 2648,43 37746,99
$5p^3P_0$	111481,68			5*h* 5891,72 16968,28		100 *H.l.* 3488,59 28656,70	4*h* 2691,86 37138,03
$5p^3F_4$	96044,55	200 3264,81 30620,85					
$5p^3F_3$	96756,11	60 3342,33 29909,33	80 3191,21 31327,05		20 3380,93 29499,40		
$5p^3F_2$	97863,31	3 3471,02 28801,76	25 3308,16 30219,61	100 3268,48 30586,48	4 3521,11 28392,05	1 2364,70 42275,71	
$5p^3D_3$	97893,73	70 3474,65 28771,67	60 3311,47 30189,41		5 3524,78 28362,49		
$5p^3D_2$	99017,08	20 3615,82 27648,39	80 3439,46 29066,03	20 3396,58 29432,96	4 3670,23 27238,52	1 2431,04 41122,17	24673,74
$5p^3D_1$	100995,46		30 3690,65 27087,81	30 3641,34 27454,62	25 3957,67 25260,27	39143,28	26652,12
$5p^3P_2$	93610,72	100 3024,45 33054,27	20 2900,04 34472,21		3 3062,43 32644,35	2 2148,58 46527,67	1*H*. 5188,65 19267,37
$5p^3P_1$	92894,37		30 2841,00 35188,55	25 2811,67 35555,54	20 2996,60 33361,45	1 2116,00 47243,96	1*H*. 5389,12 18550,76
$5p^3P_0$							

TABLE 6

Term table Kr. III								
$4d(^4S)$	$^5D_4^0$	153069,73	$5p(^4S)$	$^5P_3$	115198,82		$^3F_2$	97863,31
	$^5D_3^0$	153226,22		$^5P_2$	115940,26	$5p(^2D)$	$^3P_2$	93610,72
	$^5D_2^0$	153238,08		$^5P_1$	116174,95		$^3P_1$	92894,37
	$^5D_1^0$	153247,88	$5p(^4S)$	$^3P_2$	111635,88		$^3P_0$	
	$^5D_0^0$	153272,26		$^3P_1$	112090,17	$5d(^4S)$	$^5D_4^0$	75114,84
$5s(^4S)$	$^5S_2^0$	146000,00		$^3P_0$	111481,68		$^5D_3^0$	75174,36
$5s(^4S)$	$^3S_1^0$	140138,74	$5p(^2D)$	$^3D_3$	97893,73		$^5D_2^0$	75190,68
$5s(^2D)$	$^3D_3^0$	126665,40		$^3D_2$	99017,08		$^5D_1^0$	75204,70
	$^3D_2^0$	128083,08		$^3D_1$	100995,46		$^5D_0^0$	75218,71
	$^3D_1^0$	128449,90	$5p(^2D)$	$^3F_4$	96044,55			
	$^1D_2^0$	126255,64		$^3F_3$	96756,11			

k e r during the investigation of the Xe. II spectrum (unpublished data). The strong line above mentioned should give a strong pseudotriplet. The line λ 3624,04 $\nu = 27585{,}68$ gives such a pseudotriplet and we identify this line as the $6s^5S_2$—$6p^5P_3$ combination. The line $6s^5S_2$—$6p^5P_2$ should be at a distance of $\pm$ 2000 frequency units and the Z e e m a n effect should be without central component. The Z e e m a n effect of the strong line λ 3922,54 is in accordance with these predictions. We identify the line λ 3950,60 as the third line of the strong triplet. However it should be noticed that the Z e e m a n effect does not agree. It seems however very probably that there is a coincidence with a Xe. II line. On basis of the same reasoning the $6s^3S$—$6p^3P$ triplet can be identified from the Z e e m a n effect. For instance the $^3S_1$—$^3P_0$ combination should give a wide sharf triplet. The only line that has a Z e e m a n effect that agrees is the line λ 3676,64. In analogy with the Kr. III spectrum the intercombination lines $6s^3S$—$6p^5P_{21}$ are very strong. The lines λ 4683,56 and λ 4723,60 can be identified as these combinations. The detected multiplets are given in table 8 and the termvalues, in estimated scale, derived from these multiplets are given in table 9.

TABLE 7

Zeeman effect of Xe. III-lines				
No.	λ	Zeeman effect		Remark
3	4050,06	(0,19)	$1{,}68^5$	quartet.
4	3950,60	(0,22)	1,43	coincidence with Xe II line?
5	3922,54	(0,48)	1,74	σ-components broad.
6	3781,00	(0,00)	1,29	diffuse triplet.
7	3676,64	(0,00)	1,74	fairly sharf.
8	3624,04	(0,00)	1,07	pseudotriplet; partly resolved
9	3623,17	(0,00)	1,20	triplet.

TABLE 8

Multiplets in Xe. III							
		$6p^5P_3$ 105414,32	$6p^5P_2$ 107513,51	$6p^5P_1$ 107694,52	$6p^3P_2$ 102418,39	$6p^3P_1$ 104174,82	$6p^3P_0$ 101667,86
$6s^5S_2$	133000,00	80 3624,04 27585,68	100 3922,54 25486,49	100 3950,60 25305,48	20 3269,00 30581,61	8 3468,20 28825,18	
$6d^5D_4$	72353,17	20 3023,82 33061,15					
$6d^5D_3$	72011,72	10 2992,90 33402,70	12 2815,94 35501,69				
$6d^5D_2$	71993,33	2 2991.26 33421,01	12 2814,46 35520,36	10 2800,22 35700,98			
$6d^5D_1$	71925,04		4 2809,07 35588,51	10 2794,86 35769,44			
$6d^5D_0$	71694,53			10 2776,96 35999,99			
$6s^3S_1$	128858,89		50 4683,56 21345,32	25 4723,60 21164,39	100 3781,00 26440,55	80 4050,06 24684,05	30 3676,64 27191,03

TABLE 9

Termtable Xe. III							
	$4s(^4S)$	$^5S_2{}^0$	133000,00	$6d(^4S)$	$^5D_4{}^0$	72353,17	
	$6s(^4S)$	$^3S_1{}^0$	128858,89		$^5D_3{}^0$	72011,72	
	$6p(^4S)$	$^5P_3$	105414,32		$^5D_2{}^0$	71993,33	
		$^5P_2$	107513,51		$^5D_1{}^0$	71925,04	
		$^5P_1$	106794,52		$^5D_0{}^0$	71694,53	
	$6p(^4S)$	$^3P_2$	102418,39				
		$^3P_1$	104174,82				
		$^3P_0$	101667,86				

LITERATURE CONCERNING SPECTRALSTRUCTURE AND ZEEMAN EFFECT OF THE RARE GASES

STRUCTURE

No. I. 1) F. Paschen, Ann. d. Physik **60**, 405, 1919.
2) W. Gremmer, Zs. f. Phys. **50**, 716, 1928.
3) E. Rasmussen, Dissertation. Copenhagen 1932.
4) W. F. Meggers a. C. J. Humphreys, Bur. of St. **10**, 427, 1933.

5) J. C. B o y c e, Phys. Rev. **46**, 378, 1934.
A. I. 6) K. W. M e i s s n e r, Zs. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927
7) W. G r e m m e r, Zs. f. Phys. **50**, 721, 1928.
8) E. R a s m u s s e n, Zs. f. Phys. **75**, 695, 1932.
9) W. F. M e g g e r s a. C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St. **10**, 427, 1933.
Kr. I. 10) W. G r e m m e r, Zs. f. Phys. **54**, 199, 1929; **73**, 620, 1932.
11) W. F. M e g g e r s, T. L. d e B r u i n a. C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St. **3**, 129, 1929; **7**, 643, 1931.
12) E. R a s m u s s e n, Zs. f. Phys. **73**, 779, 1932.
13) W. F. M e g g e r s a. C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St. **10**, 427, 1933.
X. I. 14) W. F. M e g g e r s, T. L. d e B r u i n, C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St **3**, 731, 1929; **7**, 643, 1931.
15) W. G r e m m e r, Zs. f. Phys. **59**, 154, 1930.
16) E. R a s m u s s e n, Zs. f. Phys. **73**, 774, 1932.
17) W. F. M e g g e r s, C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St. **10**, 427, 1933.
Em. I. 18) E. R a s m u s s e n, Dissertation. Copenhagen, 1932.

ZEEMAN EFFECT.

Ne. I. 19) E. B a c k, Ann. d. Phys. **76**, 329, 1925.
A. I, Kr. I, Xe. I. (20) C. J. B a k k e r, Dissertation. Amsterdam, 1931.
A. I. 21) J. T e r r i e n, H. D ij k s t r a, Journ. d. Ph. **5**, 439, 1934.
Kr. I. 22) B. P o g a n y, Zs. f. Phys. **86**, 729, 1933.
A. I, Kr. I, Xe. I. 23) B. P o g a n y, Zs. f. Phys. **93**, 364, 1935.

STRUCTURE.

Ne. II. 24) T. L. d e B r u i n, Proc. R. S. Amsterdam. Versl. Kon. Ak. **37**, 340, 1928; Zs. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928; **69**, 19, 1931.
25) H. N. R u s s e l l, K. T. C o m p t o n, J. C. B o y c e, Proc. Nat. Sc. 14, 280, 1928.
26) S. F r i s c h, Zs. f. Phys. **64**, 499, 1930.
27) J. C. B o y c e, Phys. Rev. **46**, 378, 1934.
A. II. 28) T. L. d e B r u i n, Proc. R. S. Amsterdam **31**, 771, 1928; 198, 1930. Versl. Kon. Ak. **3**, 340, 1928. Zs. f. Phys. **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928; **61**, 307, 1930.
29) K. T. C o m p t o n, J. C. B o y c e, H. N. R u s s e l l, Phys. Rev. **32**, 179, 1928.
Kr. II. 30) K i c h l u, Proc. R. S. Londen. 120, 643, 1928.
31) T. L. d e B r u i n, C. J. H u m p h r e y s, W. F. M e g g e r s, Bur. of St 11, 409, 1933.
X. II. 32) W. F. M e g g e r s, T. L. d e B r u i n, C. J. H u m p h r e y s, Bur. of St. 6, 287, 1931.

ZEEMAN EFFECT.

Ne. II. 33) C. J. B a k k e r, Proc. R. S. Amsterdam 32, 515, 1929. T. L. d e B r u i n, C. J. B a k k e r, Zs. f. Phys. **69**, 19, 1931.
A. II. 34) C. J. B a k k e r, T. L. d e B r u i n, P. Z e e m a n, Proc. R. S. Amsterdam, 8, 840, 1928. Zs. f. Phys. **52**, 299, 1928. C. J. B a k k e r, T. L. d e B r u i n, Zs. f. Phys. **62**, 32, 1930.

Kr. II. 35) C. J. Bakker, P. Zeeman, Proc. Amsterdam 32, 565, 1931. C. J. Bakker, T.L. de Bruin, Zs. f. Phys. **69**, 36, 1931.
X. II. 36) C. J. Bakker, (unpublished data).

STRUCTURE.

Ne. III. 37) T. L. de Bruin, Zs. f. Phys. **77**, 505, 1932.
38) V. von Keussler, Zs. f. Phys. **85**, 1, 1933.
39) J. C. Boyce, Phys. Rev. **46**, 378, 1934.
40) T. L. de Bruin, this publication.
A. III. 41) V. von Keussler, Zs. f. Phys. **84**, 42, 1933.
42) T. L. de Bruin, Proc. R. S. Amsterdam **36**, 7, 724, 1933. Also this publication.
Kr. III. 43) T. L. de Bruin, Proc. R. S. Amsterdam **36**, 7, 724, 1933.
44) T. L. de Bruin, this publication.
X. III. 45) T. L. de Bruin, this publication.

ZEEMAN EFFECT.

Ne. III. 46) Not investigated.
A. III. 47) Not investigated.
Kr. III. 48) A few lines this publication.
X. III. 49) A few lines this publication.

Laboratory „Physica" of the University of Amsterdam 15 February, 1935.